

PCT/JP2004/014585

14.10.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

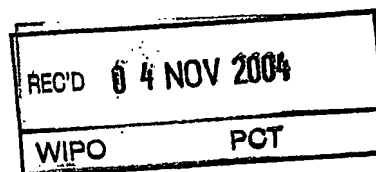
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年11月 7日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-379056  
[ST. 10/C]: [JP2003-379056]

出 願 人  
Applicant(s): 日本特殊陶業株式会社

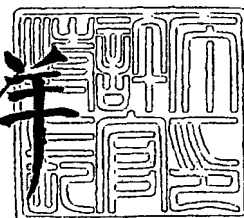


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特2004-3055736

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P2985  
【提出日】 平成15年11月 7日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01M 14/00  
H01L 31/04

【発明者】  
【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内  
【氏名】 権田 一郎

【発明者】  
【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内  
【氏名】 奥山 康生

【発明者】  
【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内  
【氏名】 古崎 圭三

【特許出願人】  
【識別番号】 000004547  
【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100094190  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小島 清路  
【電話番号】 052-682-8361

【選任した代理人】  
【識別番号】 100111752  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 谷口 直也  
【電話番号】 052-682-8361

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 019471  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9712311  
【包括委任状番号】 0102808

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

第 1 基板と、該第 1 基板に対向して配置された第 2 基板との間に、増感色素 31 を有する半導体電極 3、該半導体電極 3 から集電するための第 1 集電電極 71 及び触媒層 51 が設けられ、少なくとも該半導体電極 3 と該触媒層 51 との間に電解質体が保持されており、該第 1 基板と該第 2 基板の少なくとも一方の少なくとも一部が透光性である色素増感型太陽電池において、

上記第 1 集電電極 71 はタングステンを含有することを特徴とする色素増感型太陽電池。

**【請求項 2】**

上記触媒層 51 から集電するための第 2 集電電極 72 を更に有し、該第 2 集電電極 72 がタングステンを含有する請求項 1 に記載の色素増感型太陽電池。

**【請求項 3】**

透光性基板 1、該透光性基板 1 の表面に設けられた透光性導電層 21 及び該透光性導電層 21 の表面に設けられた増感色素 31 を有する半導体電極 3 を備える第 1 基体 101 と、

基板 4 及び該基板 4 の表面に設けられた触媒層 51 を備え、且つ該触媒層 51 が該半導体電極 3 に対向するように配置された第 2 基体 102 と、

上記半導体電極 3 と上記触媒層 51 との間に設けられた電解質層 6 と、

(A) 上記透光性基板 1 と上記透光性導電層 21 との間、該透光性導電層 21 の内部若しくは該透光性導電層 21 の表面側に設けられたタングステンを含有する第 1 集電電極 71、(B) 上記基板 4 と上記触媒層 51 との間に設けられたタングステンを含有する第 2 集電電極 72、又は (C) 少なくとも一方がタングステンを含有する該第 1 集電電極 71 及び該第 2 集電電極 72 と、を有することを特徴とする色素増感型太陽電池。

**【請求項 4】**

上記基板 4 と上記触媒層 51 との間に更に導電層 22 を有する請求項 3 に記載の色素増感型太陽電池。

**【請求項 5】**

上記第 2 集電電極 72 が、上記導電層 22 と上記触媒層 51 との間、該導電層 22 の内部若しくは該導電層 22 の表面側に設けられた請求項 4 に記載の色素増感型太陽電池。

**【請求項 6】**

上記基板 4 がセラミックからなる請求項 3 乃至 5 のうちのいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池。

**【請求項 7】**

上記第 1 集電電極 71 及び上記第 2 集電電極 72 の各々の平面形状が、それぞれ格子状、櫛歯状又は放射状である請求項 3 乃至 6 のうちのいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池。

**【請求項 8】**

上記第 1 集電電極 71 は金属ワイヤからなり、該第 1 集電電極 71 は、上記透光性基板 1 と上記透光性導電層 21 との間に設けられ、且つ該第 1 集電電極 71 の一部が該透光性基板 1 に埋め込まれている請求項 3 乃至 7 のうちのいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池。

**【請求項 9】**

上記透光性導電層 21 は、上記透光性基板 1 と接する第 1 透光性導電層 211 と、該第 1 透光性導電層 211 と接する第 2 透光性導電層 212 とからなり、上記第 1 集電電極 71 は金属ワイヤからなり、該第 1 集電電極 71 は、該第 1 透光性導電層 211 と該第 2 透光性導電層 212 との間に設けられ、且つ該第 1 集電電極 71 の一部が該透光性基板 1 及び該第 1 透光性導電層 211 に埋め込まれている請求項 3 乃至 7 のうちのいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池。

**【請求項 10】**

上記第1集電電極71は金属ワイヤからなり、該第1集電電極71は、上記透光性導電層21の表面側に設けられ、且つ該第1集電電極71の一部は上記透光性基板1及び該透光性導電層21に埋め込まれ、他部は接着剤層81により覆われている請求項3乃至7のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項11】

上記第1集電電極71は金属ワイヤからなり、該第1集電電極71は、上記透光性導電層21の表面に当接して配置され、且つ接着剤層81により該透光性導電層21に固定されている請求項3乃至7のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項12】

上記第2集電電極72は金属ワイヤからなり、該第2集電電極72は、上記基板4と上記触媒層51との間に設けられ、且つ該第2集電電極72の一部は該基板4に埋め込まれている請求項3乃至11のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項13】

上記第2集電電極72は金属ワイヤからなり、該第2集電電極72は、上記基板4と上記導電層22との間に設けられ、且つ該第2集電電極72の一部は上記基板4に埋め込まれている請求項4乃至11のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項14】

上記導電層22は、上記基板4と接する第1導電層221と、該第1導電層221と接する第2導電層222とからなり、上記第2集電電極72は金属ワイヤからなり、該第2集電電極72は、該第1導電層221と該第2導電層222との間に設けられ、且つ該第2集電電極72の一部が該基板4及び該第1導電層221に埋め込まれている請求項4乃至11のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項15】

上記第2集電電極72は金属ワイヤからなり、該第2集電電極72は、上記導電層22の表面側に設けられ、且つ該第2集電電極72の一部は上記基板4及び該導電層22に埋め込まれ、他部は接着剤層81により覆われている請求項4乃至11のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項16】

上記第2集電電極72は金属ワイヤからなり、該第2集電電極72は、上記導電層22の表面に当接して配置され、且つ接着剤層81により該導電層22に固定されている請求項4乃至11のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項17】

上記透光性基板1又は上記透光性導電層21と、上記基板4又は上記触媒層51との間が、上記半導体電極3の周囲において樹脂若しくはガラスにより封着されている請求項3乃至16のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項18】

上記透光性基板1又は上記透光性導電層21と、上記基板4、上記触媒層51又は上記導電層22との間が、上記半導体電極3の周囲において樹脂若しくはガラスにより封着されている請求項4乃至16のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】色素増感型太陽電池

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、光エネルギーを電気エネルギーに直接変換する色素増感型太陽電池に関する。更に詳しくは、電解質等に対する耐腐食性に優れた材質からなる集電電極を有することで、光電変換効率が向上した色素増感型太陽電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

現在、太陽光発電では、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン及びこれらを組み合わせたHIT (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer) 等を用いた太陽電池が実用化され、主力技術となっている。これらの太陽電池では光電変換の効率も20%に近く優れている。しかし、シリコン系太陽電池は素材製造にかかるエネルギーコストが高く、環境負荷などの面でも課題が多く、価格及び材料供給等における制限もある。一方、Gratzel等により提案された色素増感型太陽電池が安価な太陽電池として注目されている(例えば、非特許文献1及び特許文献1参照。)。この太陽電池は、増感色素を担持させたチタニア多孔質電極と対極との間に電解質体を介在させた構造を有し、現行のシリコン系太陽電池に比べて光電変換効率は低いものの、材料、製法等の面で大幅なコストダウンが可能である。

## 【0003】

この色素増感型太陽電池の光電変換効率を高めるためには、光照射により発生した電子を効率よく集めることが重要であり、そのためには導電性部材の内部抵抗を低減する必要がある。特に、十分な透光性が必要であるため極薄に形成される透光性導電層等では、内部抵抗の増大がより問題であり、透光性導電層等の面積、即ち、太陽電池の面積が大きくなるほど、抵抗増大による光電変換効率の低下が顕著となる。そこで、電子を効率よく集めるための種々の形態の集電電極が提案されている。この集電電極としては、透明基板と透明導電膜との間、又は透明導電膜の表面に、透明基板を所定の領域に分割するように配置され、電極部の内部抵抗を低減して光電変換効率を高める形態のものが知られている(例えば、特許文献2参照。)。また、透明導電性基板上に、アルミニウム、銅、銀等の金属からなり、平行線状、格子状等のパターン、並びに特定の線幅、厚さ及びピッチを有する金属リード(集電電極)が設けられた光電変換素子も知られている(例えば、特許文献3参照。)。

## 【0004】

【特許文献1】特開平1-220380号公報

【非特許文献1】Nature誌(第353巻、pp. 737-740、1991年)

【特許文献2】特開2000-231942号公報

【特許文献3】特開2000-285977号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかし、色素増感型太陽電池における集電電極は、電解質等との接触により腐食することがあり、剥離することもあるため、十分な光電変換効率を有するとともに、耐腐食性に優れた集電電極を備える製品が必要とされている。

本発明は、上記の状況に鑑みてなされたものであり、電解質等に対して優れた耐腐食性を有する集電電極が配設され、実用的な光電変換効率を備えるとともに、集電電極の腐食が抑えられる色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。特に、タンゲステンを含む金属ワイヤを用いて集電電極を特定の形態に配設することで、光電変換効率が向上し、且つより耐久性に優れた色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明は以下のとおりである。

1. 第1基板と、該第1基板に対向して配置された第2基板との間に、増感色素31を有する半導体電極3、該半導体電極3から集電するための第1集電電極71及び触媒層51が設けられ、少なくとも該半導体電極3と該触媒層51との間に電解質体が保持されており、該第1基板と該第2基板の少なくとも一方の少なくとも一部が透光性である色素増感型太陽電池において、上記第1集電電極71はタングステンを含有することを特徴とする色素増感型太陽電池。

2. 上記触媒層51から集電するための第2集電電極72を更に有し、該第2集電電極72がタングステンを含有する上記1.に記載の色素増感型太陽電池。

3. 透光性基板1、該透光性基板1の表面に設けられた透光性導電層21及び該透光性導電層21の表面に設けられた増感色素31を有する半導体電極3を備える第1基体101と、基板4及び該基板4の一面に設けられた触媒層51を備え、且つ該触媒層51が該半導体電極3に対向するように配置された第2基体102と、上記半導体電極3と上記触媒層51との間に設けられた電解質層6と、(A)上記透光性基板1と上記透光性導電層21との間、該透光性導電層21の内部若しくは該透光性導電層21の表面側に設けられたタングステンを含有する第1集電電極71、(B)上記基板4と上記触媒層51との間に設けられたタングステンを含有する第2集電電極72、又は(C)少なくとも一方がタングステンを含有する該第1集電電極71及び該集電電極72と、を有することを特徴とする色素増感型太陽電池。

4. 上記基板4と上記触媒層51との間に更に導電層22を有する上記3.に記載の色素増感型太陽電池。

5. 上記第2集電電極72が、上記導電層22と上記触媒層51との間、該導電層22の内部若しくは該導電層22の表面側に設けられた上記3.又は4.に記載の色素増感型太陽電池。

6. 上記基板4がセラミックからなる上記3.乃至5.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

7. 上記第1集電電極71及び上記第2集電電極72の各々の平面形状が、それぞれ格子状、櫛歯状又は放射状である上記3.乃至6.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

8. 上記第1集電電極71は金属ワイヤからなり、該第1集電電極71は、上記透光性基板1と上記透光性導電層21との間に設けられ、且つ該第1集電電極71の一部が該透光性基板1に埋め込まれている上記3.乃至7.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

9. 上記透光性導電層21は、上記透光性基板1と接する第1透光性導電層211と、該第1透光性導電層211と接する第2透光性導電層212とからなり、上記第1集電電極71は金属ワイヤからなり、該第1集電電極71は、該第1透光性導電層211と該第2透光性導電層212との間に設けられ、且つ該第1集電電極71の一部が該透光性基板1及び該第1透光性導電層211に埋め込まれている上記3.乃至7.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

10. 上記第1集電電極71は金属ワイヤからなり、該第1集電電極71は、上記透光性導電層21の表面側に設けられ、且つ該第1集電電極71の一部は上記透光性基板1及び該透光性導電層21に埋め込まれ、他部は接着剤層8により覆われている上記3.乃至7.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

11. 上記第1集電電極71は金属ワイヤからなり、該第1集電電極71は、上記透光性導電層21の表面に当接して配置され、且つ接着剤層81により該透光性導電層21に固定されている上記3.乃至7.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

12. 上記第2集電電極72は金属ワイヤからなり、該第2集電電極72は、上記基板4と上記触媒層51との間に設けられ、且つ該第2集電電極72の一部は該基板4に埋め込まれている上記3.乃至11.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

13. 上記第2集電電極72は金属ワイヤからなり、該第2集電電極72は、上記基板4と上記導電層22との間に設けられ、且つ該第2集電電極72の一部は上記基板に埋め込まれている上記4.乃至11.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

14. 上記導電層22は、上記基板4と接する第1導電層221と、該第1導電層221と接する第2導電層222とからなり、上記第2集電電極72は金属ワイヤからなり、該第2集電電極72は、該第1導電層221と該第2導電層222との間に設けられ、且つ該第2集電電極72の一部が該基板4及び該第1導電層221に埋め込まれている上記4.乃至11.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

15. 上記第2集電電極72は金属ワイヤからなり、該第2集電電極72は、上記導電層22の表面側に設けられ、且つ該第2集電電極72の一部は上記基板4及び該導電層22に埋め込まれ、他部は接着剤層81により覆われている上記4.乃至11.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

16. 上記第2集電電極72は金属ワイヤからなり、該第2集電電極72は、上記導電層22の表面に当接して配置され、且つ接着剤層81により該導電層22に固定されている上記3.乃至11.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

17. 上記透光性基板1又は上記透光性導電層21と、上記基板4又は上記触媒層51との間が、上記半導体電極3の周囲において樹脂若しくはガラスにより封着されている上記3.乃至16.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

18. 上記透光性基板1又は上記透光性導電層21と、上記基板4、上記触媒層51又は上記導電層22との間が、上記半導体電極3の周囲において樹脂若しくはガラスにより封着されている上記4.乃至16.のうちのいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

#### 【発明の効果】

#### 【0007】

本発明の色素増感型太陽電池及び本発明の他の色素増感型太陽電池は、電解質等に対して優れた耐腐食性を有する集電電極を有するため、光電変換効率が向上するとともに、集電電極の腐食も抑えられる。

また、触媒層51から集電するための第2集電電極72を更に有し、該第2集電電極72がタングステンを含有する場合は、光電変換効率をより高くすることができる。

更に、基板4と触媒層51との間に更に導電層22を有する場合は、より光電変換効率に優れた色素増感型太陽電池とすることができる。

また、第2集電電極72が、導電層22と触媒層51との間、導電層の内部若しくは導電層の表面側に設けられた場合も、より光電変換効率に優れた色素増感型太陽電池とすることができる。

更に、基板4がセラミックからなる場合は、この基板4が支持基板となり、強度が大きく、耐久性に優れた色素増感型太陽電池とすることができる。

また、第1集電電極71及び第2集電電極72の各々の平面形状が、それぞれ格子状、櫛歯状又は放射状である場合は、十分な透光性が保持されるとともに、集電電極として十分に機能させることができる。

更に、第1集電電極71は金属ワイヤからなり、第1集電電極71は、透光性基板1と透光性導電層21との間に設けられ、且つ第1集電電極71の一部は透光性基板1に埋め込まれている場合、及び透光性導電層21は、透光性基板1と接する第1透光性導電層211と、第1透光性導電層211と接する第2透光性導電層212とからなり、第1集電電極71は金属ワイヤからなり、第1集電電極71は、第1透光性導電層211と第2透光性導電層212との間に設けられ、且つ第1集電電極71の一部は透光性基板1及び第1透光性導電層211に埋め込まれている場合は、集電効率が向上し、且つ集電電極が十分に固定される。

また、第1集電電極71は金属ワイヤからなり、第1集電電極71は、透光性導電層21の表面側に設けられ、且つ第1集電電極71の一部は透光性基板1及び透光性導電層21に埋め込まれ、他部は接着剤層81により覆われている場合、及び第1集電電極71は金属ワイヤからなり、第1集電電極71は、透光性導電層21の表面に当接して配置され

、且つ接着剤層 81 により透光性導電層 21 に固定されている場合は、集電電極の形成がより容易であり、且つ集電電極を十分に固定することができ、集電効率を向上させることができる。

更に、第 2 集電電極 72 は金属ワイヤからなり、第 2 集電電極 72 は、基板 4 と触媒層 51 との間に設けられ、且つ第 2 集電電極 72 の一部は基板 4 に埋め込まれている場合は、集電効率が向上し、且つ集電電極が十分に固定される。

また、第 2 集電電極 72 は金属ワイヤからなり、第 2 集電電極 72 は、導電層 22 と触媒層 51 との間に設けられ、且つ第 2 集電電極 72 の一部は基板 4 及び導電層 22 に埋め込まれている場合、及び導電層 22 は、基板 4 と接する第 1 導電層 221 と、第 1 導電層 221 と接する第 2 導電層 222 とからなり、第 2 集電電極 72 は金属ワイヤからなり、第 2 集電電極 72 は、第 1 導電層 221 と第 2 導電層 222 との間に設けられ、且つ第 2 集電電極 72 の一部が基板 4 及び第 1 導電層 221 に埋め込まれている場合は、集電電極が十分に固定されるとともに、集電効率もより高められる。

更に、第 2 集電電極 72 は金属ワイヤからなり、第 2 集電電極 72 は、導電層 22 の表面側に設けられ、且つ第 2 集電電極 72 の一部は基板 4 及び導電層 22 に埋め込まれ、他部は接着剤層 81 より覆われている場合、及び第 2 集電電極 72 は金属ワイヤからなり、第 2 集電電極 72 は、導電層 22 の表面に当接して配置され、且つ接着剤層 81 により導電層 22 に固定されている場合は、集電電極の形成がより容易であり、且つ集電電極を十分に固定することができ、集電効率を向上させることができる。

また、透光性基板 1 又は透光性導電層 21 と、基板 4 又は触媒層 51 との間が、半導体電極 3 の周囲において樹脂若しくはガラスにより封着されている場合、及び透光性基板 1 又は透光性導電層 21 と、基板 4、触媒層 51 又は導電層 22 との間が、半導体電極 3 の周囲において樹脂若しくはガラスにより封着されている場合は、色素増感型太陽電池の使用環境及びこの太陽電池が組み込まれる製品の種類等によって封着に用いる材料を選定することで、半導体電極及び電解質層等を十分に保護することができ、耐久性の高い色素増感型太陽電池とすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の色素増感型太陽電池は、第 1 基板と、この第 1 基板に対向して配置された第 2 基板とを有し、第 1 基板と第 2 基板の少なくとも一方の少なくとも一部が透光性である。より具体的には、第 1 基板及び第 2 基板がともにガラス、樹脂シート等からなる透光性を有する基板であってもよいし、一方は透光性を有さないセラミック等からなる基板であってもよい。また、透光性を有する基板である場合、その一部が透光性であれば太陽電池として機能するが、光電変換効率を高めるためには、平面方向の多くの部分、例えば、全面積の 30% 以上、特に 50% 以上、更に 70% 以上が透光性であることが好ましく、全面が透光性であることがより好ましい。

【0009】

更に、第 1 基板と第 2 基板との間には、増感色素 31 を有する半導体電極 3、この半導体電極 3 から集電するための第 1 集電電極 71 及び触媒層 51 が設けられる。第 1 集電電極 71 は半導体電極 3 に接して設けられていてもよいし、他の導電性を有する層、例えば、透光性導電層等を介して設けられていてもよい。また、少なくとも半導体電極 3 と触媒層 51 との間に電解質体が保持されており、この電解質体は、半導体電極 3 と触媒層 51 との間に電解質層として保持されていてもよいし、半導体電極 3、第 1 集電電極 71 が多孔質であるときは、この第 1 集電電極 71 等に含浸されて保持されていてもよい。尚、半導体電極 3 は、第 1 基板及び第 2 基板のうちのいずれの側に設けてもよいが、透光性を有する基板又はより高い透光性を有する基板の側に設けることが好ましい。そのようにすれば、半導体電極 3 により多くの光を照射させることができ、光電変換効率が向上するため好ましい。

【0010】



上記のような構造を備える本発明の色素増感型太陽電池は、第1集電電極71がタングステンを含有することを特徴とする。色素増感型太陽電池に用いられる電解質体には含有される電解質等は腐食性が高く、この電解質等に対する耐腐食性に優れるタングステンをを用いることにより、集電電極の腐食が抑えられ、電池の耐久性が向上する。更に、触媒層51の側では、白金等からなる触媒層51の厚さが十分であれば、集電電極はなくてもよいが、高価な白金等からなる触媒層51は薄層とすることが好ましく、薄層とした場合は抵抗が高くなるため第2集電電極72を設けることが好ましい。この第2集電電極72は触媒層51に接して設けられていてもよいし、他の導電性を有する層、例えば、透光性を有する又は有さない導電層等を介して設けられていてもよい。第2集電電極72の材質は特に限定されず、ニッケル等を用いることもできるが、この第2集電電極72もタングステンを含有することが好ましい。タングステンを含有することで、第2集電電極72の腐食が抑えられ、電池の耐久性が向上する。

#### 【0011】

第1集電電極71及び第2集電電極72を設ける方法は特に限定されないが、例えば、所定のパターンが形成されたマスクを用いて、マグネトロンスパッタ法及び電子ビーム蒸着法等の物理的蒸着法などでタングステン又はタングステン及びその他の金属を堆積させ、その後、フォトリソグラフィ等によりパターンニングする方法が挙げられる。また、タングステン粉末等のタングステン成分を含有するペーストを用いてスクリーン印刷法等によりパターンニングし、その後、焼成する方法などにより形成することができる。また、第1集電電極71及び第2集電電極72のうちの少なくとも一方をタングステンを含有する金属ワイヤにより形成することもできる。この金属ワイヤの場合、ガラスからなる基板であるときは、基板に金属ワイヤを埋め込むための溝を形成し、接着剤、特に導電層を有する接着剤等により接合し、固定するとともに、他の部材とも接合させることにより集電電極を設けることができる。更に、樹脂シート、セラミック等からなる基板であるときは、一部を基板に埋め込み、他部を導電層接着剤等により他の部材と接合させることにより集電電極を設けることができる。更に、第1集電電極71及び第2集電電極72のそれぞれの平面形状は特に限定されないが、透光性が損なわれないように、例えば、格子状、櫛歯状、放射状等とすることができる。尚、透光性を必須としない側に設けられた場合は、面状の集電電極とすることもできる。これら各々の平面形状を有する集電電極の面積については、下記の本発明の他の色素増感型太陽電池における記載をそのまま適用することができる。

#### 【0012】

第1集電電極71及び第2集電電極72は、純タングステン（この純タングステンとは、99.98%以上の純度であるタングステンをそのまま使用し、他の金属を混合しないことを意味する。）からなるものでもよく、タングステンと他の金属との混合物からなるものでもよい。これらのうちでは、純タングステンからなる集電電極が、電解質体には含有される電解質等に対する耐腐食性に特に優れるため好ましい。また、タングステン以外の金属としては、耐腐食性に優れるニッケル、チタン、貴金属等を用いることが好ましい。更に、タングステンと他の金属とを併用する場合、タングステンと他の金属との合計を100質量%とした場合に、タングステンの含有量は95質量%以上、特に98質量%以上、更に99.9質量%以上（100質量%であってもよい。但し、この100質量%とは、99.98%以上の純度であるタングステンをそのまま使用し、他の金属を混合しないことである。）とすることができる。タングステンの含有量が95質量%以上であれば、集電効率が高く、且つ電解質体には含有される電解質等に対する耐腐食性に優れ、十分な耐久性を有する色素増感型太陽電池とすることができる。

尚、本発明の色素増感型太陽電池における、第1基板（本発明の他の色素増感型太陽電池における透光性基板1又は基板4に相当する。）、第2基板（本発明の他の色素増感型太陽電池における基板4又は透光性基板1に相当する。）の材質及び厚さ、増感色素31及び半導体電極3の電極基体のそれぞれの材質、半導体電極3の厚さ及びその作製方法、触媒層51の材質、厚さ及びその形成方法、電解質体には含有される電解質等の種類、並び

に上記の接着剤、特に導電層を有する接着剤などについては、下記の本発明の他の色素増感型太陽電池における各々の記載をそれぞれそのまま適用することができる。

#### 【0013】

図1、図2、図4、図5、図6、図7及び図8のように、本発明の他の色素増感型太陽電池201、202、203、204、205及び206は、第1基体101と、第2基体102と、電解質層6と、第1集電電極71及び第2集電電極72のうちの少なくとも一方とを有する。

上記「第1基体101」は、透光性基板1と、透光性基板1の表面に設けられた透光性導電層21と、透光性導電層21の表面に設けられた増感色素31を有する半導体電極3（図3参照）とを備える。また、上記「第2基体102」は、基板4と、基板4の表面に設けられた触媒層51とを備える。この第2基体102は、全体として透光性を有していてもよく、透光性を有していなくてもよい。従って、基板4及び触媒層51もそれぞれ透光性を有していてもよく、透光性を有していなくてもよい。更に、第2基体102は、図5、図6及び図7のように、基板4と触媒層51との間に更に導電層22を有していてもよい。この導電層22も、透光性を有していてもよく、透光性を有していなくてもよい。

尚、本発明の色素増感型太陽電池及び本発明の他の色素増感型太陽電池の各々における透光性とは、波長400～900nmの可視光の透過率が10%以上であることを意味する。また、この透過率は60%以上、特に85%以上であることが好ましい。以下、透光性の意味及び好ましい透過率はすべて同様である。

透過率(%) = (透光性基板を透過した光量 / 透光性基板に入射した光量) × 100

#### 【0014】

上記「透光性基板1」としては、ガラス、樹脂シート等からなる基板が挙げられる。樹脂シートは特に限定されず、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエチレンノルボルネン等からなる樹脂シートが挙げられる。この透光性基板1の厚さは材質によっても異なり、特に限定されないが、上記の透過率が60～99%、特に85～99%となる厚さであることが好ましい。

#### 【0015】

上記「透光性導電層21」は、透光性及び導電性を有しておればよい。この透光性導電層21は特に限定されず、導電性酸化物からなる薄膜、金属薄膜、炭素薄膜等が挙げられる。導電性酸化物としては、酸化スズ、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)、酸化インジウム、スズドープ酸化インジウム(ITO)、酸化亜鉛等が挙げられる。また、金属としては、白金、金、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等が挙げられる。この透光性導電層21の厚さは材質によっても異なり、特に限定されないが、表面抵抗が $100\Omega/\text{cm}^2$ 以下、特に $1\sim 10\Omega/\text{cm}^2$ となる厚さであることが好ましい。更に、透光性導電層21の形成方法は特に限定されないが、金属、導電性酸化物等の微粒子を含有するペーストを、透光性基板1の表面に塗布して形成することができる。この塗布方法としては、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法等の各種の方法が挙げられる。また、透光性導電層21は、金属、導電性酸化物等を用いたスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等により形成することもできる。

#### 【0016】

上記「増感色素31」としては、光電変換の作用を向上させる錯体色素及び有機色素を用いることができる。この錯体色素としては金属錯体色素が挙げられ、有機色素としてはポリメチン色素、メロシアニン色素等が挙げられる。金属錯体色素としてはルテニウム錯体色素及びオスミウム錯体色素等が挙げられ、ルテニウム錯体色素が特に好ましい。更に、光電変換がなされる波長域を拡大し、変換効率を向上させるため、増感作用が発現される波長域の異なる2種以上の増感色素を併用することもできる。この場合、照射される光の波長域と強度分布とによって併用する増感色素の種類及びそれらの量比を設定することが好ましい。また、増感色素は半導体電極に結合するための官能基を有することが好ましい。この官能基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、シアノ基等が挙げられる。

## 【0017】

上記「半導体電極3」の電極基体は金属酸化物、金属硫化物等により形成することができる。金属酸化物としては、チタニア、酸化スズ、酸化亜鉛、五酸化二ニオブ等の酸化ニオブ、酸化タンタル、ジルコニア等が挙げられる。また、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム等の複酸化物を用いることもできる。更に、金属硫化物としては、硫化亜鉛、硫化鉛、硫化ビスマス等が挙げられる。電極基体の作製方法は特に限定されず、例えば、金属酸化物、金属硫化物等の微粒子を含有するペーストを第1基体101の透光性導電層21の表面に塗布し、焼成することにより作製することができる。ペーストの塗布方法も特に限定されず、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法等が挙げられる。このようにして作製された電極基体は微粒子が集合してなる集合体の形態で形成される。

## 【0018】

電極基体は、第1基体101の透光性導電層21の表面に、金属酸化物、金属硫化物等の微粒子及び少量の有機高分子等が分散されたコロイド溶液を塗布し、その後、乾燥し、次いで、加熱して有機高分子を分解させて除去することにより作製することもできる。このコロイド溶液も、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法等の各種の方法により塗布することができる。この方法により作製した電極基体も微粒子が集合してなる集合体の形態で形成される。

## 【0019】

半導体電極3の厚さは特に限定されないが、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることができ、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に $2 \sim 40 \mu\text{m}$ 、更に $5 \sim 30 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。半導体電極3の厚さが $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であれば、光電変換が十分になされ、発電効率が向上する。また、半導体電極3は、その強度及び透光性導電層21との密着性を向上させるため熱処理することが好ましい。熱処理の温度及び時間は特に限定されないが、熱処理温度は $40 \sim 700^\circ\text{C}$ 、特に $100 \sim 500^\circ\text{C}$ 、熱処理時間は10分～10時間、特に20分～5時間とすることが好ましい。尚、透光性基板1として樹脂シートを用いる場合は、樹脂が熱劣化しないように低温で熱処理することが好ましい。

## 【0020】

電極基体に増感色素を付着させる方法は特に限定されず、例えば、増感色素を有機溶媒に溶解させた溶液に電極基体を浸漬し、溶液を含浸させ、その後、有機溶媒を除去することにより付着させることができる。また、この溶液を、電極基体に塗布し、その後、有機溶媒を除去することにより付着させることもできる。この塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテンコート法、スピンコート法、スプレーコート法等が挙げられる。更に、この溶液は、オフセット印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷等の印刷法により塗布することもできる。

## 【0021】

増感色素の付着量は半導体電極1gに対して $0.01 \sim 1$ ミリモル、特に $0.5 \sim 1$ ミリモルであることが好ましい。付着量が $0.01 \sim 1$ ミリモルであれば、半導体電極における光電変換が効率よくなされる。また、半導体電極に付着しなかった増感色素が電極周辺に遊離していると、変換効率が低下することがある。そのため、増感色素を付着させる処理の後、半導体電極を洗浄して余剰の増感色素を除去することが好ましい。この除去は、洗浄槽を用いてアセトニトリル等の極性溶媒及びアルコール系溶媒などの有機溶媒で洗浄することにより行うことができる。また、電極基体に多くの増感色素を付着させるためには、半導体電極を加熱して、浸漬、塗布等の処理を行うことが好ましい。この場合、半導体電極の表面に水が吸着するのを避けるため、加熱後、常温に降温させることなく $40 \sim 80^\circ\text{C}$ で速やかに処理することが好ましい。

## 【0022】

上記「基板4」は、透光性を有していてもよく、透光性を有していなくてもよい。透光性を有する基板4は、透光性基板1の場合と同様にガラス、樹脂シート等を用いて設けることができる。樹脂シートである場合、透光性基板1のときと同様に、ポリエステル、ポ

リフェニレンスルフィド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエチリデンノルボルネン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。この基板4が透光性を有する基板である場合、その厚さは材質によっても異なり、特に限定されないが、前記の透過率が60～99%、特に85～99%となる厚さであることが好ましい。

#### 【0023】

透光性を有していない基板4はセラミックにより形成することができる。セラミック基板は強度が大きく、この基板が支持基板となって耐久性に優れた色素増感型太陽電池とすることができる。セラミック基板の形成に用いるセラミックは特に限定されず、酸化物系セラミック、窒化物系セラミック、炭化物系セラミック等の各種のセラミックを用いることができる。酸化物系セラミックとしては、アルミナ、ムライト、ジルコニア等が挙げられる。また、窒化物系セラミックとしては、窒化ケイ素、サイアロン、窒化チタン、窒化アルミニウム等が挙げられる。更に、炭化物系セラミックとしては、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化アルミニウム等が挙げられる。セラミックとしては、アルミナ、窒化ケイ素、ジルコニア等が好ましく、アルミナが特に好ましい。

#### 【0024】

基板4がセラミックからなる場合、その厚さは特に限定されないが、 $100\mu\text{m}$ ～5mm、特に $500\mu\text{m}$ ～5mm、更に $800\mu\text{m}$ ～5mmとすることができ、 $500\mu\text{m}$ ～2mmとすることもできる。セラミック基板の厚さが $100\mu\text{m}$ ～5mm、特に $800\mu\text{m}$ ～5mmであれば、この強度の大きい基板が支持基板となり、優れた耐久性を有する色素増感型太陽電池とすることができる。

#### 【0025】

上記「触媒層51」は、触媒活性を有する物質、又は触媒活性を有する物質を含有する、金属、前記の透光性導電層の形成に用いられる導電性酸化物及び導電性高分子のうちの少なくとも1種、により形成することができる。触媒活性を有する物質としては、白金、金、ロジウム等の貴金属（但し、銀は電解質等に対する耐腐食性が低いいため好ましくない。以下、電解質等が接触し得る部分には同様に銀は好ましくない。）、カーボンブラック等が挙げられ、これらは併せて導電性を有する。触媒層は、触媒活性を有し、且つ電気化学的に安定な貴金属により形成することが好ましく、触媒活性が高く、電解質溶液に溶解され難い白金を用いることが特に好ましい。

#### 【0026】

触媒活性を有さない、金属、導電性酸化物及び導電性高分子等を用いる場合、触媒層に混合されて用いられる金属としては、アルミニウム、銅、クロム、ニッケル、タングステン等が挙げられる。更に、触媒層に混合されて用いられる導電性高分子としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン等が挙げられる。また、この導電性高分子としては、導電性を有さない樹脂に各種の導電性物質を配合して調製したものが挙げられる。この樹脂は特に限定されず、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよい。熱可塑性樹脂としては、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル等が挙げられる。更に、熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリエステル樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。導電性物質も特に限定されず、カーボンブラック、銅、アルミニウム、ニッケル、クロム、タングステン等の金属、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン等の導電性ポリマーなどが挙げられる。導電性物質としては、導電性と触媒活性とを併せて有する貴金属及びカーボンブラックが特に好ましい。導電性物質は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

触媒活性を有さない、金属、導電性酸化物及び導電性高分子等を用いる場合、上記の触媒活性を有する物質の含有量は、金属、導電性酸化物、導電性高分子等を100質量部とした場合に、1～99質量部、特に50～99質量部であることが好ましい。

#### 【0027】

このように、触媒層は、導電性及び触媒活性を有する物質により形成することができる。また、触媒活性を有する物質を含有する、金属、導電性酸化物及び導電性高分子のうちの少なくとも1種により形成することもできる。更に、触媒層は、1種の材料のみからな

る層でもよく、2種以上の材料からなる混合層でもよい。また、触媒層は、単層でもよく、金属層、導電性酸化物層、導電性高分子層、並びに金属、導電性酸化物及び導電性高分子のうちの2種以上からなる混合層のうちの2層以上からなる多層の触媒層でもよい。この触媒層の厚さは特に限定されないが、単層及び多層のいずれの場合も、 $3\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ 、特に $3\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ とすることができる。触媒層の厚さが $3\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ であれば、十分に抵抗の低い触媒層とすることができる。

#### 【0028】

触媒活性を有する物質からなる触媒層51は、触媒活性を有する物質の微粒子を含有するペーストを、基板4の表面、又は下記のように導電層22を有する場合は、この導電層22の表面に塗布して形成することができる。また、触媒活性を有する物質を含有する金属、導電性酸化物からなる触媒層51も、触媒活性を有する物質の場合と同様の方法により形成することができる。この塗布方法としては、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、スキージ法、スピコート法等の各種の方法が挙げられる。更に、これらの触媒層51は、スパッタリング法、蒸着法、イオンプレーティング法等により、基板4等の表面に金属等を堆積させて形成することもできる。また、触媒活性を有する物質を含有する導電性高分子からなる触媒層51は、導電性高分子と、粉末状又は繊維状等の触媒活性を有する物質とを、バンバリーミキサ、インターナルミキサー、オープンロール等の装置により混練して調製した樹脂組成物をフィルムに成形し、このフィルムを基板4等の表面に接合して形成することができる。更に、樹脂組成物を溶媒に溶解又は分散させて調製した溶液又は分散液を基板4等の表面に塗布し、乾燥して、溶媒を除去し、必要に応じて加熱して形成することもできる。尚、触媒層51が混合層であるときは、含有される材料の種類に応じて、上記の各種の方法等のうちの適宜の方法により形成することができる。

#### 【0029】

第2基体102は、基板4と触媒層51との間に更に導電層22を有していてもよい。上記「導電層22」は、透光性を有していても、透光性を有していなくてもよい。この導電層22は、透光性導電層21と同様の材料等を用いて形成することができる。導電層22は、透光性を有している必要がないこともあって、その厚さは特に限定されないが、コストの面からは薄膜とすることが好ましい。尚、薄膜とすれば透光性となるが、内部抵抗は高くなる。従って、導電層22の厚さは透光性と内部抵抗とを勘案して設定することが好ましく、通常、表面抵抗が $100\text{ }\Omega/\text{cm}^2$ 以下、特に $1 \sim 10\text{ }\Omega/\text{cm}^2$ となる厚さとすることができる。導電層22の形成方法も特に限定されないが、金属、導電性酸化物等の微粒子を含有するペーストを、基板4の表面に塗布して形成することができる。この塗布方法としては、ドクターブレード法、スキージ法、スピコート法等の各種の方法が挙げられる。更に、この導電層22は、スパッタリング法、蒸着法、イオンプレーティング法等により、基板4の表面に金属等を堆積させて形成することもできる。

#### 【0030】

本発明の色素増感型太陽電池は、第1基体101における第1集電電極71及び第2基体102における第2集電電極72のうちの少なくとも一方を有する。第1集電電極71及び第2集電電極72のいずれか一方が設けられている場合は、この集電電極はタングステンを含有する。更に、第1集電電極71及び第2集電電極72がともに設けられている場合は、これらがともにタングステンを含有する集電電極であってもよいし、いずれか一方がタングステンを含有する集電電極であってもよい。集電電極は、特に半導体電極3が設けられた第1基体101の側に第1集電電極71として設けられていることが好ましく、これにより半導体電極3において発生した電子が第1集電電極71により効率よく集められ、光電変換効率が向上する。

#### 【0031】

上記「第1集電電極71」は、透光性基板1と透光性導電層21との間、透光性導電層21の内部、又は透光性導電層21の表面側に設けることができる。この第1集電電極71の平面形状は特に限定されず、半導体電極3を囲むように、又は半導体電極3を所定の領域に分割するように配設することができる。この所定の領域に分割するように配設する

とは、完全に連続した第1集電電極71により分割されている場合のみでなく、第1集電電極71の一部に不連続な部分がある場合も意味する。より具体的には、第1集電電極71の平面形状は、例えば、格子状、櫛歯状、放射状等とすることができる。また、この第1集電電極71の幅及び厚さは特に限定されず、その電気抵抗及びコスト等を勘案し設定することが好ましい。第1集電電極71が格子状、櫛歯状又は放射状等の平面形状で配設される場合、第1集電電極71の全面積は、半導体電極3の全面積に対して0.1~20%、特に0.1~5%、更に0.1~1%であることが好ましい。第1集電電極71の全面積が半導体電極3の全面積に対して特に0.1~1%であれば、集電効率を高めることができ、且つ半導体電極3に照射される光量を十分に保持することができる。

#### 【0032】

また、上記「第2集電電極72」は、基板4と触媒層51との間、基板4と導電層22との間、導電層22の内部、又は導電層22の表面側に設けることができる。この第2集電電極72は、触媒層51、導電層22を白金、金等の導電性に優れる貴金属により形成し、特に20nm以上、更に1 $\mu$ m以上（通常、10 $\mu$ m以下）と厚くした場合は、導電性の観点からは設ける必要はないが、コストの面では設けることが好ましい。即ち、白金等は高価であるため、触媒層51、導電層22をできるだけ薄層とすることが好ましいが、薄層であると抵抗が高くなるため、導電性及び耐腐食性に優れ、且つ安価なタングステン又はタングステンを含有する金属からなる第2集電電極72を設けることで、集電効率を向上させるとともに、コストを低減することができる。更に、触媒層51を前記の導電性酸化物に触媒活性を有する物質を配合した組成物等により形成したとき、及び導電層22を前記の導電性酸化物等により形成したときは、触媒層51及び導電層22の抵抗はより高くなるため、第2集電電極72を設け、集電効率を高めることが好ましい。

この第2集電電極72に関する記載は、後記の第2集電電極72が金属ワイヤからなる場合もそのまま適用することができる。

#### 【0033】

第2集電電極72の平面形状も特に限定されないが、第2基体102の側では透光性は必須でないため、第2集電電極72を面状とすることができる。また、触媒層51又は導電層22を所定の領域に分割するように配設することもできる。抵抗の低い第2集電電極72とするためには、触媒層51等と類似の平面形状であり、且つ触媒層51等に対して50%以上、特に65%以上、更に80%以上（同面積でもよい。）の面積の面状の電極であることが好ましい。更に、触媒層51等と相似形に配設されることがより好ましい。また、触媒層51等を所定の領域に分割するように配設する場合は、その形状は、例えば、格子状、櫛歯状、放射状等とすることができる。尚、所定の領域に分割するように配設する場合は、完全に連続した第2集電電極72により分割されているときのみでなく、第2集電電極72の一部に不連続な部分があるときも意味する。また、この第2集電電極72の幅（面状でない場合）及び厚さは特に限定されず、その電気抵抗及びコスト等を勘案し設定することが好ましい。第2集電電極72が格子状、櫛歯状又は放射状等の平面形状で配設される場合、第2集電電極72の全面積は特に限定されず、触媒層51の全面積に対して0.1%以上、特に5%以上とすることができ、更に、90%以上、特に100%とすることもできる。このような集電電極であれば、集電効率をより高めることができる。

#### 【0034】

第1集電電極71及び第2集電電極72を設ける方法は特に限定されないが、例えば、所定のパターンが形成されたマスクを用いて、マグネトロンスパッタ法及び電子ビーム蒸着法等の物理的蒸着法などでタングステン又はタングステン及びその他の金属を堆積させ、その後、フォトリソグラフィ等によりパターンニングする方法が挙げられる。また、タングステン粉末等のタングステン成分を含有するペーストを用いてスクリーン印刷法等によりパターンニングし、その後、焼成する方法などにより形成することができる。物理的蒸着法などに用いるタングステン以外の金属としては、ニッケル、チタン、白金、金等の貴金属、銅等を用いることができる。このタングステン以外の金属としては、耐腐食性に優

れるニッケル、チタン、貴金属等を用いることが好ましい。更に、ペーストに含有されるタングステン以外の金属としても、ニッケル、チタン、白金、金等の貴金属、銅等を用いることができる。このタングステン以外の金属としては、耐腐食性に優れるニッケル、チタン、貴金属等を用いることが好ましい。

#### 【0035】

タングステンと他の金属とを併用する場合、タングステンと他の金属との合計を100質量%とした場合に、タングステンの含有量は95質量%以上、特に98質量%以上、更に99.9質量%以上(100質量%であってもよい。但し、この100質量%とは、99.98%以上の純度であるタングステンをそのまま使用し、他の金属を混合しないことである。)とすることができる。タングステンの含有量が95質量%以上であれば、集電効率が高く、且つ電解質層を形成する電解質等に対する耐腐食性に優れ、十分な耐久性を有する色素増感型太陽電池とすることができる。

#### 【0036】

第1集電電極71及び第2集電電極72のうちの少なくとも一方が上記「タングステンを含有する金属ワイヤ」により形成される場合、純タングステン(この純タングステンとは、99.98%以上の純度であるタングステンをそのまま使用し、他の金属を混合しないことを意味する。)からなるワイヤでもよく、タングステンと他の金属との混合物からなるワイヤでもよい。これらのうちでは、純タングステンからなるワイヤを用いた集電電極が、電解質層を形成する電解質等に対する耐腐食性に特に優れるため好ましい。

#### 【0037】

また、タングステンと他の金属との混合物からなる金属ワイヤを用いる場合、この他の金属は特に限定されないが、電解質等に対する耐腐食性等に優れた金属が好ましい。この他の金属としては、ニッケル、チタン及び白金、金等の貴金属などが挙げられる。他の金属を併用するときは、タングステンと他の金属との合計を100質量%とした場合に、タングステンの含有量を95質量%以上、特に98質量%以上、更に99.9質量%以上(100質量%であってもよい。但し、この100質量%とは、99.98%以上の純度であるタングステンをそのまま使用し、他の金属を混合しないことである。)とすることが好ましい。タングステンの含有量が95質量%以上であれば、電解質等に対する耐腐食性に優れた集電電極とすることができる。

#### 【0038】

金属ワイヤの径方向の断面形状は特に限定されず、円形、楕円形及び三角形、四角形等の多角形のいずれであってもよい。更に、金属ワイヤの径方向の寸法(断面形状が円形であるときは直径、その他の形状であるときは最大寸法とする。)も特に限定されず、1~100 $\mu$ m、特に10~50 $\mu$ m、更に20~30 $\mu$ mのものを用いることができる。金属ワイヤの径方向の寸法が1~100 $\mu$ m、特に5~100 $\mu$ mであれば、集電電極として十分に機能し、集電電極を設ける際の作業性等にも何ら問題はない。また、この金属ワイヤからなる集電電極の場合、ワイヤが特に粗になる部分がないように配設すれば、半導体電極及び触媒層等の全面において集電が効率よくなされるため好ましい。尚、透光性を必須とする第1基体101の側では、ワイヤが密になりすぎないようにすれば、半導体電極3に照射される光量を十分に保持することができる。

#### 【0039】

金属ワイヤからなる第1集電電極71は、半導体電極3を取り囲むような位置に配設することができる。更に、第1集電電極71が半導体電極3を所定の領域に分割するような形状で配設することができる。この所定の領域に分割するように配設するとは、完全に連続した第1集電電極71により分割されている場合のみでなく、第1集電電極71の一部に不連続な部分がある場合も意味する。より具体的には、第1集電電極71の平面形状は、格子状、櫛歯状、放射状等とすることができる。また、第1集電電極71が格子状、櫛歯状又は放射状に配設される場合、第1集電電極71の全面積(光が照射される方向と直角方向におけるワイヤの最大寸法の部分でみた面積の合計である。)は、半導体電極3の全面積に対して0.1~20%、特に0.1~5%、更に0.1~1%であることが好ま



しい。第1集電電極71の全面積が半導体電極3の全面積に対して特に0.1~1%であれば、集電効率を高めることができ、且つ半導体電極3に照射される光量を十分に保持することができる。

#### 【0040】

第2集電電極72の場合は、透光性を勘案する必要がないため、その配設形状は特に限定されない。この金属ワイヤからなる第2集電電極72は、第1集電電極71と同様の形状とすることができる。即ち、基板4及び触媒層51の表面に半導体電極3を投影した場合に、第2集電電極72により半導体電極3が取り囲まれるような位置に配設することができる。また、第2集電電極72が触媒層51又は導電層22を所定の領域に分割するような形状で配設することもでき、第1集電電極71の場合と同様に、格子状、櫛歯状又は放射状等とすることができる。また、第2集電電極72の全面積（光が照射される方向と直角方向におけるワイヤの最大寸法の部分でみた面積の合計である。）は特に限定されず、触媒層51等の全面積に対して0.1%以上、特に5%以上とすることができ、第2基体102は全体として透光性は必須でないため、この全面積は90%以上、更に100%とすることもできる。このようにワイヤを密に配設した集電電極であれば、集電効率をより高めることができる。

#### 【0041】

第1集電電極71は、図9のように、透光性基板1と透光性導電層21との間に設けられ、且つその一部は透光性基板1に埋め込まれ、他部は透光性導電層21と接するように配設することができる。金属ワイヤが透光性基板1に埋め込まれる割合（ワイヤの断面でみた場合に断面の全面積に対する埋め込まれている部分の面積の百分率で表した割合）は特に限定されないが、50~90%、特に60~90%、更に65~80%とすることができる。この割合が50~90%であれば、第1集電電極71を透光性基板1によって十分に保持することができる。また、透光性導電層21と確実に接続させることができ、集電効率を向上させることができる。

#### 【0042】

第1集電電極71を設ける方法は特に限定されない。樹脂基板である場合は、成形型内にワイヤを配置し、この成形型を用いて基板を成形することで、ワイヤの一部が埋め込まれた基板を作製し、その後、この基板のワイヤの他部が露出している側の表面に透光性導電層21を設け、この透光性導電層21の表面に半導体電極3を設けることにより、第1集電電極71を図9のように配設することができる。また、予め所定形状の樹脂基板を作製し、この樹脂基板の一面にワイヤを配置し、ワイヤ等を加熱し、押圧して、ワイヤの一部を基板に埋め込み、その後、この基板のワイヤの他部が露出している側の表面に透光性導電層21を設け、この透光性導電層21の表面に半導体電極3を設けることで、第1集電電極71を図9のように配設することもできる。更に、ガラス基板である場合は、基板の一面に、断面形状が三角形、四角形等の多角形及び半円形などの集電電極を配設するための溝を形成し、この溝にワイヤを嵌め込み、この面に透光性導電層21を設け、この透光性導電層21の表面に半導体電極3を設けることにより、第1集電電極71を図10のように配設することができる。尚、ガラス基板とワイヤとの間に空隙があるのは好ましくなく、ガラス基板とワイヤとの間に接着剤を充填し、接着剤層82によりガラス基板とワイヤとを接合することが好ましい。この接着剤層82を形成するための接着剤としては後記の接着剤層81を形成するための接着剤と同様のものを用いることができる。

#### 【0043】

第1集電電極71は、図11のように、第1透光性導電層211と第2透光性導電層212との間に設けられ、且つ第1集電電極71の一部は透光性基板1及び第1透光性導電層211に埋め込まれ、他部は第2透光性導電層212と接するように配設することもできる。金属ワイヤが透光性基板1及び第1透光性導電層211に埋め込まれる割合は特に限定されないが、50~90%、特に60~90%、更に65~80%とすることができる。この割合が50~90%であれば、第1集電電極71を透光性基板1及び第1透光性導電層211によって十分に保持することができる。また、この形態ではワイヤは透光性



導電層 21 に埋設され、ワイヤと透光性導電層 21 とは確実に接続され、集電効率が向上する。

#### 【0044】

この第1集電電極 71 の場合、樹脂基板であるときは、成形型内にワイヤを配置し、透光性基板 1 の表面に設けられた第1透光性導電層 211 をワイヤに当接させて成形することで、ワイヤの一部を透光性基板 1 及び第1透光性導電層 211 に埋め込み、その後、ワイヤの他部が露出している側の表面に第2透光性導電層 212 を設け、この第2透光性導電層 212 の表面に半導体電極 3 を設けることにより、第1集電電極 71 を図 11 のように配設することができる。また、第1透光性導電層 211 が設けられた透光性基板 1 の第1透光性導電層 211 の側の表面にワイヤを配置し、ワイヤ等を加熱し、押圧して、ワイヤの一部を透光性基板 1 及び第1透光性導電層 211 に埋め込み、その後、ワイヤの他部が露出している側の表面に第2透光性導電層 212 を設け、この第2透光性導電層 212 の表面に半導体電極 3 を設けることで、第1集電電極 71 を図 11 のように配設することもできる。更に、ガラス基板であるときは、透光性基板 1 の第1透光性導電層 211 が設けられた側の表面に、断面形状が三角形、四角形等の多角形及び半円形などの集電電極を配設するための溝を形成し、この溝にワイヤを嵌め込み、この面に第2透光性導電層 212 を設け、この第2透光性導電層 212 の表面に半導体電極 3 を設けることにより、第1集電電極 71 を図 12 のように配設することができる。尚、第1透光性導電層 211 とワイヤとの間に空隙があるのは好ましくなく、第1透光性導電層 211 とワイヤとの間に接着剤を充填し、接着剤層 82 により第1透光性導電層 211 とワイヤとを接合することが好ましい。

#### 【0045】

第1集電電極 71 は、図 13 のように、透光性導電層 21 の表面側に設けられ、且つ第1集電電極 71 の一部は透光性基板 1 及び透光性導電層 21 に埋め込まれ、他部は接着剤層 81 により覆われるように配設することもできる。接着剤層 81 を設けるための接着剤は特に限定されず、アクリル系接着剤、ウレタン系接着剤、エポキシ系接着剤等を用いることができる。この接着剤は、導電性を有していても、導電性を有していなくてもよいが、集電効率をより向上させるためには導電性を有していることが好ましい。この導電性を有する接着剤は、上記の接着剤にタングステン、ニッケル、チタン、白金、金等の貴金属などの粉末等を配合し、調製することができる。また、接着剤は、電解質等に対して十分な耐腐食性を有するものであることが好ましい。この金属としては、導電性及び耐腐食性に優れるタングステンが特に好ましい。金属ワイヤが透光性基板 1 及び透光性導電層 21 に埋め込まれる割合は特に限定されないが、50～90%、特に60～90%、更に65～80%とすることができる。この割合が50～90%であれば、第1集電電極 71 を透光性基板 1 及び透光性導電層 21 によって十分に保持することができる。また、透光性導電層 21 と確実に接続させることができ、集電効率を向上させることができる。

#### 【0046】

この第1集電電極 71 の場合、樹脂基板であるときは、成形型内にワイヤを配置し、透光性基板 1 の表面に設けられた透光性導電層 21 をワイヤに当接させて成形することで、ワイヤの一部を透光性基板 1 及び透光性導電層 21 に埋め込み、その後、ワイヤの他部が露出している側の表面及びその周縁の透光性導電層 21 の表面に接着剤層 81 を設け、更に透光性導電層 21 及び接着剤層 81 の表面に半導体電極 3 を設けることにより、第1集電電極 71 を図 13 のように配設することができる。また、透光性導電層 21 が設けられた透光性基板 1 の透光性導電層 21 の側の表面にワイヤを配置し、ワイヤ等を加熱し、押圧して、ワイヤの一部を透光性基板 1 及び透光性導電層 21 に埋め込み、その後、ワイヤの他部が露出している側の表面及びその周縁の透光性導電層 21 の表面に接着剤層 81 を設け、更に透光性導電層 21 及び接着剤層 81 の表面に半導体電極 3 を設けることで、第1集電電極 71 を図 13 のように配設することもできる。更に、ガラス基板であるときは、透光性基板 1 の透光性導電層 21 が設けられた側の表面に、断面形状が三角形、四角形等の多角形及び半円形などの集電電極を配設するための溝を形成し、この溝にワイヤを嵌

め込み、その後、ワイヤの他部が露出している側の表面及びその周縁の透光性導電層 21 の表面に接着剤層 81 を設け、更に透光性導電層 21 及び接着剤層 81 の表面に半導体電極 3 を設けることにより、第 1 集電電極 71 を図 14 のように配設することができる。尚、透光性導電層 21 とワイヤとの間に空隙があるのは好ましくなく、透光性導電層 21 とワイヤとの間に接着剤を充填し、接着剤層 82 により透光性導電層 21 とワイヤとを接合することが好ましい。

#### 【0047】

第 1 集電電極 71 は、図 15 のように、透光性導電層 21 の表面に当接して配置され、且つ接着剤層 81 により透光性導電層 21 に固定されるように配設することもできる。接着剤層 81 を設けるための接着剤としては前記のものを用いることができるが、第 1 集電電極 71 が透光性導電層 21 に当接しているのみであるため、接着剤は特に十分な導電性を有しているものであることが好ましい。更に、接着剤が電解質等に対する耐腐食性を有していることが好ましい。

#### 【0048】

この第 1 集電電極 71 の場合、樹脂基板及びガラス基板のいずれであっても、透光性導電層 21 の表面にワイヤを当接させて配置し、その後、接着剤層 81 によりワイヤを透光性導電層 21 に固定し、更に透光性導電層 21 及び接着剤層 81 の表面に半導体電極 3 を設けることで、第 1 集電電極 71 を図 15 のように配設することができる。尚、図 15 では、接着剤層 81 は、ワイヤが透光性導電層 21 と当接している部分を除くワイヤの周面の全体を覆っているが、両側面側より下方のみを覆っている等であってもよい。

#### 【0049】

第 2 集電電極 72 は、図 16 のように、基板 4 と触媒層 51 との間に設けられ、且つその一部は基板 4 に埋め込まれ、他部は触媒層 51 と接するように配設することができる。ワイヤが基板 4 に埋め込まれる割合は特に限定されないが、50～90%、特に 60～90%、更に 65～80% とすることができる。この割合が 50～90% であれば、第 2 集電電極 72 を基板 4 によって十分に保持することができる。また、触媒層 51 と確実に接続させることができ、集電効率を向上させることができる。

#### 【0050】

第 2 集電電極 72 を設ける方法は特に限定されない。セラミック基板である場合は、焼成により基板 4 となるセラミックグリーンシートの一面にワイヤを配置し、ワイヤを押圧（この押圧時に必要に応じて加熱することもできる。）してワイヤの一部が埋め込まれた基板を作製し、その後、セラミックの種類に応じた温度で焼成し、次いで、基板のワイヤの他部が露出している側の表面に触媒層 51 を設けることで、第 2 集電電極 72 を図 16 のように配設することができる。尚、タングステンは焼成温度では酸化してしまうため、焼成雰囲気を不活性雰囲気又は還元雰囲気とする必要がある。一方、樹脂基板である場合は、成形型内にワイヤを配置し、この成形型を用いて基板を成形することで、ワイヤの一部が埋め込まれた基板を作製し、その後、この基板のワイヤの他部が露出している側の表面に触媒層 51 を設けることにより、第 2 集電電極 72 を図 16 のように配設することができる。また、予め所定形状の樹脂基板を作製し、この樹脂基板の一面にワイヤを配置し、ワイヤを加熱し、押圧して、ワイヤの一部が埋め込まれた基板を作製し、その後、この基板のワイヤの他部が露出している側の表面に触媒層 51 を設けることで、第 2 集電電極 72 を図 16 のように配設することもできる。更に、ガラス基板である場合は、基板の一面に、断面形状が三角形、四角形等の多角形及び半円形などの集電電極を配設するための溝を形成し、この溝にワイヤを嵌め込み、この面に触媒層 51 を設けることにより、第 2 集電電極 72 を図 17 のように配設することができる。尚、ガラス基板とワイヤとの間に空隙があるのは好ましくなく、ガラス基板とワイヤとの間に接着剤を充填し、接着剤層 82 によりガラス基板とワイヤとを接合することが好ましい。

#### 【0051】

第 2 集電電極 72 は、図 18 のように、基板 4 と導電層 22 との間に設けられ、且つその一部は基板 4 に埋め込まれ、他部は導電層 22 と接するように配設することもできる。

ワイヤが基板 4 に埋め込まれる割合は特に限定されないが、50～90%、特に60～90%、更に65～80%とすることができる。この割合が50～90%であれば、第2集電電極 72 を基板 4 によって十分に保持することができる。また、導電層 22 と確実に接続させることができ、集電効率を向上させることができる。

#### 【0052】

この第2集電電極 72 の場合、セラミック基板であるときは、焼成により基板 4 となるセラミックグリーンシートの一面にワイヤを配置し、ワイヤを押圧（この押圧時に必要に応じて加熱することもできる。）してワイヤの一部が埋め込まれた基板を作製し、その後、セラミックの種類に応じた温度で焼成し、次いで、ワイヤの他部が露出している側の表面に導電層 22 を設け、この導電層 22 の表面に触媒層 51 を設けることで、第2集電電極 72 を図 18 のように配設することができる。尚、タングステンは焼成温度では酸化してしまうため、焼成雰囲気を不活性雰囲気又は還元雰囲気とする必要がある。一方、樹脂基板であるときは、成形型内にワイヤを配置し、この成形型を用いて基板を成形することで、ワイヤの一部が埋め込まれた基板を作製し、その後、ワイヤの他部が露出している側の表面に導電層 22 を設け、この導電層 22 の表面に触媒層 51 を設けることにより、第2集電電極 72 を図 18 のように配設することができる。また、予め所定形状の樹脂基板を作製し、この樹脂基板の一面にワイヤを配置し、ワイヤを加熱し、押圧して、ワイヤの一部が埋め込まれた基板を作製し、その後、この基板のワイヤの他部が露出している側の表面に導電層 22 を設け、この導電層 22 の表面に触媒層 51 を設けることで、第2集電電極 72 を図 18 のように配設することもできる。更に、ガラス基板であるときは、基板 4 の表面に、断面形状が三角形、四角形等の多角形及び半円形などの集電電極を配設するための溝を形成し、この溝にワイヤを嵌め込み、この面に導電層 22 を設け、この導電層 22 の表面に触媒層 51 を設けることにより、第2集電電極 72 を図 19 のように配設することができる。尚、ガラス基板とワイヤとの間に空隙があるのは好ましくなく、ガラス基板とワイヤとの間に接着剤を充填し、接着剤層 82 によりガラス基板とワイヤとを接合することが好ましい。

#### 【0053】

第2集電電極 72 は、図 20 のように、導電層 22 の内部に設けられ、且つその一部は基板 4 及び第1導電層 221 に埋め込まれ、他部は第2導電層 222 と接するように配設することもできる。ワイヤが基板 4 及び第2導電層 221 に埋め込まれる割合は特に限定されないが、50～90%、特に60～90%、更に65～80%とすることができる。この割合が50～90%であれば、第2集電電極 72 を基板 4 及び第1導電層 221 によって十分に保持することができる。また、導電層 22 と確実に接続させることができ、集電効率を向上させることができる。

#### 【0054】

この第2集電電極 72 の場合、セラミック基板であるときは、第1導電層 221 が設けられたセラミック基板の第1導電層 221 の側の表面にワイヤを配置し、ワイヤ等を押圧（この押圧時に必要に応じて加熱することもできる。）してワイヤの一部をセラミック基板及び第1導電層 221 に埋め込み、その後、ワイヤの他部が露出している側の表面に第2導電層 222 を設けることで、第2集電電極 72 を図 20 のように配設することができる。一方、樹脂基板であるときは、成形型内にワイヤを配置し、基板 4 の表面に設けられた第1導電層 221 をワイヤに当接させて成形することで、ワイヤの一部を基板 4 及び第1導電層 221 に埋め込み、その後、ワイヤの他部が露出している側の表面に第2導電層 222 を設けることにより、第2集電電極 72 を図 20 のように配設することができる。また、第1導電層 221 が設けられた基板 4 の第1導電層 221 の側の表面にワイヤを配置し、ワイヤ等を加熱し、押圧して、ワイヤの一部を基板 4 及び第1導電層 221 に埋め込み、その後、ワイヤの他部が露出している側の表面に第2導電層 222 を設けることで、第2集電電極 72 を図 20 のように配設することもできる。更に、ガラス基板であるときは、基板 4 の第1導電層 221 が設けられた側の表面に、断面形状が三角形、四角形等の多角形及び半円形などの集電電極を配設するための溝を形成し、この溝にワイヤを嵌め

込み、この面に第2導電層222を設けることにより、第2集電電極72を図21のように配設することができる。尚、第1導電層221とワイヤとの間に空隙があるのは好ましくなく、第1導電層221とワイヤとの間に接着剤を充填し、接着剤層82により第1導電層221とワイヤとを接合することが好ましい。

#### 【0055】

第2集電電極72は、図22のように、導電層22の表面側に設けられ、且つ第2集電電極72の一部は基板4及び導電層22に埋め込まれ、他部は接着剤層81により覆われるように配設することもできる。接着剤層81を設けるための接着剤としては前記のものをを用いることができる。この接着剤は導電性を有していることが好ましい。更に、電解質等に対する耐腐食性を有していることが好ましい。ワイヤが基板4及び導電層22に埋め込まれる割合は特に限定されないが、50～90%、特に60～90%、更に65～80%とすることができる。この割合が50～90%であれば、第2集電電極72を基板4及び導電層22によって十分に保持することができる。また、触媒層51と確実に接続させることができ、集電効率を向上させることができる。

#### 【0056】

この第2集電電極72の場合、セラミック基板であるときは、導電層22が設けられたセラミック基板の導電層22の側の表面にワイヤを配置し、ワイヤ等を押圧（この押圧時に必要に応じて加熱することもできる。）してワイヤの一部をセラミック基板及び導電層22に埋め込み、その後、ワイヤの他部が露出している側の表面及びその周縁の導電層22の表面に接着剤層81を設け、更に導電層22及び接着剤層81の表面に触媒層51を設けることで、第2集電電極72を図22のように配設することができる。一方、樹脂基板であるときは、成形型内にワイヤを配置し、基板4の表面に設けられた導電層22をワイヤに当接させて成形することで、ワイヤの一部を基板4及び導電層22に埋め込み、その後、ワイヤの他部が露出している側の表面及びその周縁の導電層22の表面に接着剤層81を設け、更に導電層22及び接着剤層81の表面に触媒層51を設けることにより、第2集電電極72を図22のように配設することができる。また、導電層22が設けられた基板4の導電層22の側の表面にワイヤを配置し、ワイヤ等を加熱し、押圧して、ワイヤの一部を基板4及び導電層22に埋め込み、その後、ワイヤの他部が露出している側の表面及びその周縁の導電層22の表面に接着剤層81を設け、更に導電層22及び接着剤層81の表面に触媒層51を設けることで、第2集電電極72を図22のように配設することもできる。更に、ガラス基板であるときは、基板4の導電層22が設けられた側の表面に、断面形状が三角形、四角形等の多角形及び半円形などの集電電極を配設するための溝を形成し、この溝にワイヤを嵌め込み、その後、ワイヤの他部が露出している側の表面及びその周縁の導電層22の表面に接着剤層81を設け、更に導電層22及び接着剤層81の表面に触媒層51を設けることにより、第2集電電極72を図23のように配設することができる。尚、導電層22とワイヤとの間に空隙があるのは好ましくなく、導電層22とワイヤとの間に接着剤を充填し、接着剤層82により導電層22とワイヤとを接合することが好ましい。

#### 【0057】

第2集電電極72は、図24のように、導電層22の表面に当接して配置され、且つ接着剤層81により導電層22に固定されるように配設することもできる。接着剤層81を設けるための接着剤としては前記のものをを用いることができるが、第2集電電極72が導電層22に当接しているのみであるため、接着剤は特に十分な導電性を有しているものであることが好ましい。更に、接着剤が電解質等に対する耐腐食性を有していることが好ましい。

#### 【0058】

この第2集電電極72の場合、セラミック基板、樹脂基板及びガラス基板のいずれであっても、導電層22の表面にワイヤを当接させて配置し、その後、接着剤層81によりワイヤを導電層22に固定し、更に導電層22及び接着剤層81の表面に触媒層51を設けることで、第2集電電極72を図24のように配設することができる。尚、図24では、

接着剤層 81 は、ワイヤが導電層 22 と当接している部分を除くワイヤの周面の全体を覆っているが、両側面側より下方のみを覆っている等であってもよい。

尚、基板 4 がセラミック基板であり、このセラミック基板が接着剤層 81 及び接着剤層 82 と直接接する場合は、接着剤層 81 及び接着剤層 82 を形成するための前記の接着剤は、この接着剤を 100 質量%としたときに、0.5~15 質量%、特に 1~10 質量%、更に 2~5 質量%のガラス成分又はセラミック基板を構成するセラミック成分を含有することが好ましい。これにより、セラミック基板と第 2 集電電極 72 とをより強固に接合することができる。

#### 【0059】

上記「電解質層 6」は、電解質溶液により形成することができる。この電解質溶液には、電解質の他、通常、溶媒及び各種の添加剤等が含有される。電解質としては、(1)  $I_2$  とヨウ化物、(2)  $Br_2$  と臭化物、(3) フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩、フェロセン-フェリシニウムイオン等の金属錯体、(4) ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィド等のイオウ化合物、(5) ビオロゲン色素、(6) ヒドロキノン-キノン、などを含有する電解質が挙げられる。(1)におけるヨウ化物としては、 $LiI$ 、 $NaI$ 、 $KI$ 、 $CsI$ 、 $CaI_2$  等の金属ヨウ化物、及びテトラアルキルアンモニウムヨードライド、ピリジニウムヨードライド、イミダゾリウムヨードライド等の 4 級アンモニウム化合物のヨウ素塩などが挙げられる。また、(2)における臭化物としては、 $LiBr$ 、 $NaBr$ 、 $KBr$ 、 $CsBr$ 、 $CaBr_2$  等の金属臭化物、及びテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイド等の 4 級アンモニウム化合物の臭素塩などが挙げられる。これらの電解質のうちでは、 $I_2$  と、 $LiI$  及びピリジニウムヨードライド、イミダゾリウムヨードライド等の 4 級アンモニウム化合物のヨウ素塩とを組み合わせる電解質が特に好ましい。これらの電解質は 1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を用いてもよい。

#### 【0060】

電解質層 6 に含有される溶媒は、粘度が低く、イオン易動度が高く、十分なイオン伝導性を有する溶媒であることが好ましい。このような溶媒としては、(1) エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類、(2) 3-メチルー2-オキサゾリジノン等の複素環化合物、(3) ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、(4) エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、(5) メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等のモノアルコール類、(6) エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、(7) アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル類のニトリル類、(8) ジメチルスルフォキシド、スルフォラン等の非プロトン極性物質などが挙げられる。

#### 【0061】

この電解質層 6 の厚さは特に限定されないが、電解質溶液により形成される場合、 $200\mu m$  以下、特に  $100\mu m$  以下、更に  $50\mu m$  以下（通常、 $1\mu m$  以上）とすることができる。この厚さが  $200\mu m$  以下であれば、変換効率を十分に高くすることができる。

#### 【0062】

電解質層 6 は、半導体電極 3 と触媒層 51 との間に配設される。電解質層 6 を配設する方法は特に限定されないが、電解質層 6 が電解質溶液により形成される場合、透光性導電層 21 と基板 4 又は触媒層 51 との間、導電層 22 が設けられるときは、透光性導電層 21 と基板 4、触媒層 51 又は導電層 22 との間を、半導体電極 3 の周囲において樹脂又はガラスにより封着し、形成される密閉空間に電解質溶液を注入し、配設することができる。この密閉空間への電解質溶液の注入は、第 1 基体 101 又は第 2 基体 102 に設けられ

た注入口から行うことができる。注入口は、第1基体101及び第2基体102のいずれの側に設けてもよいが、穿孔し易い側に設けることが好ましい。例えば、透光性基板1がガラス基板である場合は穿孔が容易ではなく、一方、基板4がセラミック基板である場合はガラス基板等と比べて穿孔し易い。特に、セラミック基板では、未焼成シートのうちに穴開けパンチ等を用いて極めて容易に穿孔することもできる。そのため、基板4がセラミック基板であるときは、第2基板102の側に注入口を設けることが好ましい。尚、注入口は1個でよいが、空気抜きのため更に他の孔を設けることもできる。このように空気抜きのための孔を設けることで、電解質溶液をより容易に注入することができる。

#### 【0063】

半導体電極3の周囲の封着に用いられる樹脂としては、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、熱硬化性ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。更に、この封着はガラスにより行うこともでき、特に長期の耐久性を必要とする太陽電池では、ガラスにより封着することが好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0064】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

以下のようにして図1及び図2に示す色素増感型太陽電池201を作製した。

#### 実施例1

#### (1) 第1基体の作製

縦100mm、横100mm、厚さが1mmのガラス基板1の表面に、タングステン（純度99.8質量%）を用いて、RFスパッタリングにより、幅1mm、厚さ1 $\mu$ mの第1集電電極71を、後工程で作製される3個の半導体電極3の各々の周囲を囲むこととなるような形状で形成した。その後、ガラス基板1の第1集電電極71が形成された面に、RFスパッタリングにより、厚さ500nmのフッ素ドープ酸化スズからなる透光性導電層21を形成した。次いで、粒径が10~20nmのチタニア粒子を含有するペースト（Solaronix社製、商品名「Ti-Nonoxide D/SP」）をスクリーン印刷法により塗布し、120℃で1時間乾燥し、その後、480℃で30分焼成して、縦80mm、横27mm、厚さ20 $\mu$ mのチタニア電極層（電極基体）を3個形成した。次いで、この積層体を、ルテニウム錯体（Solaronix社製、商品名「535bis-TBA」）のエタノール溶液に10時間浸漬して、図3に一部を拡大して示すように、チタニア焼結粒子に増感色素31であるルテニウム錯体を付着させて半導体電極3を形成し、第1基体101を作製した。尚、第1集電電極71の一端部に白金からなる取り出し電極Eを付設した。

#### 【0065】

#### (2) 第2基体の作製

純度99.9質量%のアルミナ粉末100質量部に、焼結助剤として5質量部のマグネシア、カルシア及びシリカの混合粉末及び2質量部のバインダ並びに溶媒を配合してスラリーを調製し、このスラリーを用いてドクターブレード法によりアルミナグリーンシートを作製した。また、タングステン成分を含有するメタライズインク（タングステン成分の含有量95質量%）を用いてアルミナグリーンシートの表面にスクリーン印刷法により厚さ10 $\mu$ mの第2集電電極72となる面状の導電塗膜を形成した。その後、100℃で30分乾燥し、導電塗膜の表面を0.2MPaの圧力でプレスし、平滑性を向上させた。次いで、白金成分を含有するメタライズインクを調製し、このメタライズインクを用いてアルミナグリーンシート及び第2集電電極72となる導電塗膜の表面にスクリーン印刷法により厚さ500nmの触媒層51となる導電塗膜を形成した。その後、還元雰囲気にて1500℃で一体焼成し、アルミナ基板4の表面に第2集電電極72及び縦80mm、横27mm、厚さ500nmの3個の触媒層51が形成された第2基体102を作製した。尚、第2集電電極72の一端部に白金からなる取り出し電極を付設した。

#### 【0066】

#### (3) 色素増感型太陽電池の作製

第2基体102のアルミナ基板4の触媒層51が形成されていない部分に、熱可塑性樹脂からなる厚さ60 $\mu$ mの接着剤シート（Solaronix社製、商品名「SX1170-60」）を配設し、その後、第1基体101を、その半導体電極3が第2基体102の触媒層51と対向するように配置し、次いで、アルミナ基板4の側を下にして100℃に調温されたホットプレートに載せ、5分加熱して第1基体101の透光性導電層21と第2基体102のアルミナ基板4とを接合し、接合部9を形成した。その後、第2基体102の所定の位置に設けられた電解質溶液の注入口からヨウ素電解液（Solaronix社製、商品名「Iodolyte PN-50」）を注入し、半導体電極3と触媒層51との間に電解質層6を形成し、色素増感型太陽電池201を作製した。ヨウ素電解液注入後、注入口は上記の接着剤を用いて封止した。

#### 【0067】

##### （4）色素増感型太陽電池の性能評価

上記（1）～（3）により作製した色素増感型太陽電池201に、AM1.5にスペクトル調整したソーラーシミュレータによって、照射強度100mW/cm<sup>2</sup>の擬似太陽光を照射したところ、変換効率7.2%の特性を有していた。

#### 【0068】

##### 実施例2

図3のように、第1集電電極71のみを設け、第2集電電極72は設けなかった以外は実施例1と同様にして色素増感型太陽電池202を作製し、その性能を実施例1の場合と同様にして評価したところ、変換効率6.0%の特性であり、実施例1と比べてやや劣っているものの、実用的に十分な性能を有していることが分かる。

#### 【0069】

##### 実施例3

以下のようにして図6に示す色素増感型太陽電池204を作製した。尚、この色素増感型太陽電池204を、第1基体101の樹脂基板1の側からみた場合の概観は実施例1における図2と同様である。

##### （1）第1基体の作製

縦100mm、横100mm、厚さが1mmのポリエチレンテレフタレートからなる樹脂基板1の一面に、直径が20 $\mu$ mのタングステンワイヤ（第1集電電極71となる。）を平行線状の表面形状となるように配設し、その後、樹脂基板1及びタングステンワイヤを180℃に加熱し、プレス機により平面方向に圧が均等にかかるように押圧して、タングステンワイヤの断面積の約90%が樹脂基板1に埋め込まれるように成形した。その後、樹脂基板1のタングステンワイヤが埋め込まれた面に、RFスパッタリングにより、厚さ500nmのフッ素ドーパ酸化スズからなる透光性導電層21を形成した。次いで、透光性導電層21の表面に、粒径が10～20nmのチタニア粒子を含有するチタニアゾルをスプレー塗布し、120℃で1時間乾燥し、縦80mm、横27mm、厚さ20 $\mu$ mのチタニア電極層（電極基体）を3個形成した。次いで、この積層体を、ルテニウム錯体（Solaronix社製、商品名「535bis-TBA」）のエタノール溶液に10時間浸漬して、図3に一部を拡大して示すように、チタニア焼結粒子に増感色素31であるルテニウム錯体を付着させて半導体電極3を形成し、第1基体101を作製した。尚、第1集電電極71の一端部に白金からなる取り出し電極を付設した。

#### 【0070】

##### （2）第2基体の作製

純度99.9質量%のアルミナ粉末100質量部に、焼結助剤として5質量部のマグネシア、カルシア及びシリカの混合粉末及び2質量部のバインダ並びに溶媒を配合してスラリーを調製し、このスラリーを用いてドクターブレード法により縦約110mm、横約110mm、厚さが約1.1mmのアルミナグリーンシートを作製した。その後、このアルミナグリーンシートの表面に、直径が20 $\mu$ mのタングステンワイヤ（第2集電電極72となる。）を平行線状の表面形状となるように配設し、次いで、プレス機により平面方向に圧が均等にかかるように押圧し、タングステンワイヤの断面積の約90%がアルミナグ



リーンシートに埋め込まれるように成形した。その後、窒素ガス雰囲気下、1500℃で5時間保持して焼成し、縦100mm、横100mm、厚さが1mmの、タングステンワイヤが埋め込まれたセラミック基板4を作製した。次いで、上記(1)における透光性導電層21の場合と同様にして、基板4の全面に厚さ500nmの導電層22を形成した。尚、導電層22は透光性導電層21と同じ材質であり、同様に透光性導電層である。その後、導電層22の表面に、白金成分を含有するペースト(Solaronix社製、商品名「Pt-Catalyst T/SP」)をスクリーン印刷法により塗布し、還元雰囲気下、200℃で2時間乾燥し、その後、400℃で30分焼成して、縦80mm、横27mm、厚さ100nmの触媒層51を3個形成し、第2基体102を作製した。尚、第2集電電極72の一端部に白金からなる取り出し電極を付設した。

#### 【0071】

##### (3) 色素増感型太陽電池の作製

第2基体102の導電層22の触媒層51が形成されていない部分に、熱可塑性樹脂からなる厚さ60 $\mu$ mの接着剤シート(Solaronix社製、商品名「SX1170-60」)を配設し、その後、第1基体101を、その半導体電極3が第2基体102の触媒層51と対向するように配置し、次いで、基板4の側を下にして80℃に調温されたホットプレートに載せ、5分加熱して第1基体101の透光性導電層21と第2基体102の導電層22とを接合し、接合部9を形成した。その後、第2基体102の所定の位置に設けられた電解質溶液の注入口からヨウ素電解液(Solaronix社製、商品名「Iodolyte PN-50」)を注入し、半導体電極3と触媒層51との間に電解質層6を形成し、図6に示す色素増感型太陽電池204を作製した。ヨウ素電解液を注入後、注入口は上記の接着剤を用いて封止した。

この色素増感型太陽電池203の性能を実施例1の場合と同様にして評価したところ、変換効率4.0%の特性を有していた。

#### 【0072】

##### 実施例4

図7のように、第1集電電極71のみを設け、第2集電電極72は設けなかった以外は実施例3と同様にして色素増感型太陽電池205を作製し、その性能を実施例1の場合と同様にして評価したところ、変換効率3.2%の特性であり、実施例1と比べてやや劣っているものの、実用的に十分な性能を有していることが分かる。

#### 【0073】

##### 比較例1

第1集電電極71及び第2集電電極72を設けなかった以外は実施例3と同様にして色素増感型太陽電池を作製し、その性能を実施例1の場合と同様にして評価したところ、変換効率2.9%の特性であり、実施例1及び実施例2と比べてすべての特性が劣っていることが分かる。

#### 【0074】

尚、本発明では、上記の実施例の記載に限られず、本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。例えば、基板4がセラミックからなる場合、図25に示すように、半導体電極3を基板4の側に設けることができる。この色素増感型太陽電池207は、第3基体103と、第4基体104と、電解質層6とを有する。第3基体103は、透光性基板1と、透光性基板1の一面に設けられた透光性導電層21と、透光性導電層21の表面に設けられた透光性触媒層52とを備える。一方、第4基体104は、基板4と、基板4の表面に設けられた導電層22と、導電層22の表面に設けられた増感色素31を有する半導体電極3とを備える。更に、色素増感型太陽電池204は、第3基体103における透光性基板1と透光性触媒層52との間に設けられた第1集電電極71及び第4基体104における基板4と導電層22との間に設けられた第2集電電極72を有する。また、図26の色素増感型太陽電池208のように、第2集電電極72のみが設けられていてもよい。

#### 【0075】



色素増感型太陽電池 207 及び 208 の場合、各々の構成部材である透光性基板 1、半導体電極 3、導電層 22 及び電解質層 6 は、いずれも色素増感型太陽電池 205 等と同様のものとすることができる。更に、透光性触媒層 52 は、色素増感型太陽電池 205 等における触媒層 51 と同様の材質等からなり、透光性を有しておればよい。色素増感型太陽電池 207 は、色素増感型太陽電池 205 と半導体電極 3 の配置位置は異なるものの同様の方法で作製することができる。また、色素増感型太陽電池 208 は、色素増感型太陽電池 206 と半導体電極 3 の配置位置は異なるものの同様の方法で作製することができる。尚、この色素増感型太陽電池 207 及び 208 の場合、理解し易くするため、半導体電極が設けられていない第 3 基体 103 の側の集電電極を第 1 集電電極 71 とし、半導体電極が設けられている第 4 基体 104 の側に設けられた集電電極を第 2 集電電極 72 とする。

#### 【0076】

更に、電解質層 6 は、不揮発性のイミダゾリウム塩等のイオン性液体及びこのイオン性液体をゲル化させたもの、並びにヨウ化銅、チオシアン化銅等の固体により設けることもできる。また、電解質層 6 の厚さは特に限定されないが、電解質溶液を用いた場合と同様に、 $200\mu\text{m}$  以下、特に  $100\mu\text{m}$  以下、更に  $50\mu\text{m}$  以下（通常、 $1\mu\text{m}$  以上）とすることができる。各々の場合の厚さの上限が所定値以下であれば、変換効率を十分に高くすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0077】

【図 1】実施例 1 の色素増感型太陽電池 201 の断面を示す模式図である。

【図 2】実施例 1 の色素増感型太陽電池 201 を第 1 基体 101 のガラス基板 1 の側からみた説明図である。

【図 3】実施例 1 の色素増感型太陽電池 201 の半導体電極 3、透光性導電層 21 及び電解質層 6 の一部を拡大して示す模式図である。

【図 4】第 2 基体 102 の側の第 2 集電電極 72 が設けられていない色素増感型太陽電池 202 の断面を示す模式図である。

【図 5】第 2 基体 102 に導電層 22 が設けられ、基板 4 と導電層 22 との間に第 2 集電電極 72 が設けられている色素増感型太陽電池 203 の断面を示す模式図である。

【図 6】実施例 3 の色素増感型太陽電池 204 の断面を示す模式図である。

【図 7】第 2 基体 102 の側の第 2 集電電極 72 が設けられていない色素増感型太陽電池 205 の断面を示す模式図である。

【図 8】第 2 基体 102 に導電層 22 が設けられていない色素増感型太陽電池 206 の断面を示す模式図である。

【図 9】第 1 集電電極 71 が、透光性基板 1 と透光性導電層 21 との間に設けられ、且つその一部は透光性基板 1 に埋め込まれ、他部は透光性導電層 21 と接するように配設されている様子を示す模式図である。

【図 10】図 9 において透光性基板 1 がガラス基板である場合の第 1 集電電極 71 を示す模式図である。

【図 11】第 1 集電電極 71 が、第 1 透光性導電層 211 と第 2 透光性導電層 212 との間に設けられ、且つその一部は透光性基板 1 及び第 1 透光性導電層 211 に埋め込まれ、他部は第 2 透光性導電層 212 と接するように配設されている様子を示す模式図である。

【図 12】図 11 において透光性基板 1 がガラス基板である場合の第 1 集電電極 71 を示す模式図である。

【図 13】第 1 集電電極 71 が、透光性導電層 21 の表面側に設けられ、且つ第 1 集電電極 71 の一部は透光性基板 1 及び透光性導電層 21 に埋め込まれ、他部は接着剤層 81 により覆われている様子を示す模式図である。

【図 14】図 13 において透光性基板 1 がガラス基板である場合の第 1 集電電極 71 を示す模式図である。

【図 15】第 1 集電電極 71 が、透光性導電層 21 の表面に当接して配置され、且つ接着剤 81 により透光性導電層 21 に固定されるように配設されている様子を示す模式図である。

【図 16】第 2 集電電極 72 が、基板 4 と触媒層 51 との間に設けられ、且つその一部は基板 4 に埋め込まれ、他部は触媒層 51 と接するように配設されている様子を示す模式図である。

【図 17】図 16 において基板 4 がガラス基板である場合の第 2 集電電極 72 を示す模式図である。

【図 18】第 2 集電電極 72 が、基板 4 と導電層 22 との間に設けられ、且つその一部は基板 4 に埋め込まれ、他部は導電層 22 と接するように配設されている様子を示す模式図である。

【図 19】図 18 において基板 4 がガラス基板である場合の第 2 集電電極 72 を示す模式図である。

【図 20】第 2 集電電極 72 が、第 1 導電層 221 と第 2 導電層 222 との間に設けられ、且つその一部は基板 4 及び第 1 導電層 221 に埋め込まれ、他部は第 2 導電層 222 と接するように配設されている様子を示す模式図である。

【図 21】図 20 において基板 4 がガラス基板である場合の第 2 集電電極 72 を示す模式図である。

【図 22】第 2 集電電極 72 が、導電層 22 の表面側に設けられ、且つ第 2 集電電極 72 の一部は基板 4 及び導電層 22 に埋め込まれ、他部は接着剤層 81 により覆われている様子を示す模式図である。

【図 23】図 22 において基板 4 がガラス基板である場合の第 2 集電電極 72 を示す模式図である。

【図 24】第 2 集電電極 72 が、導電層 22 の表面に当接して配置され、且つ接着剤層 81 により導電層 22 に固定されるように配設されている様子を示す模式図である。

【図 25】基板 4 の側に半導体電極 3 が設けられ、第 3 基体の側に第 1 集電電極 71、第 4 基体の側に第 2 集電電極 72 を有する色素増感型太陽電池 207 の断面を示す模式図である。

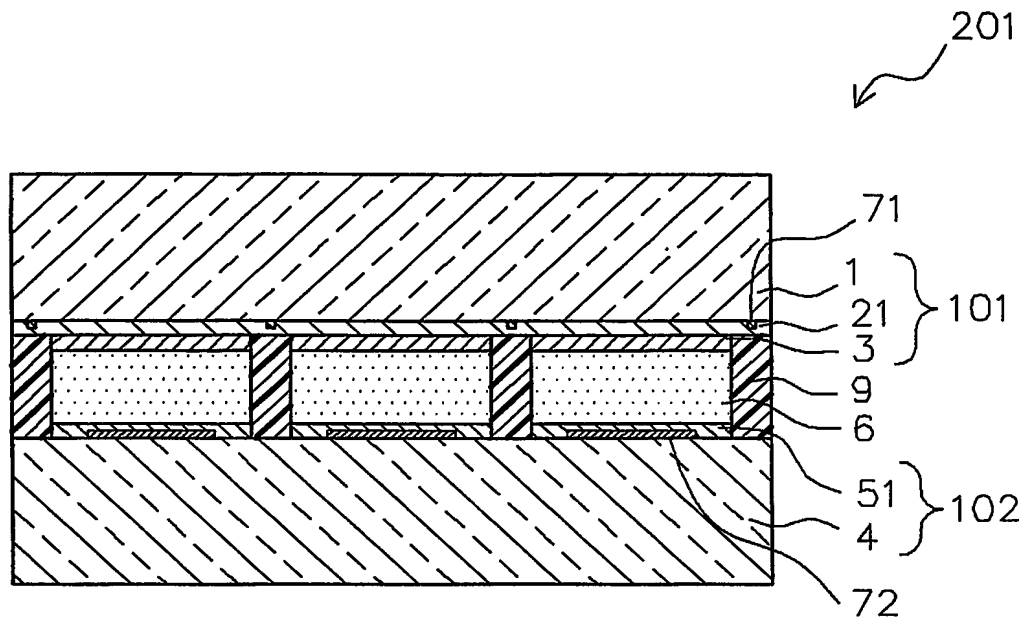
【図 26】基板 4 の側に半導体電極 3 が設けられ、第 4 基体の側に第 2 集電電極 72 を有する色素増感型太陽電池 208 の断面を示す模式図である。

【符号の説明】

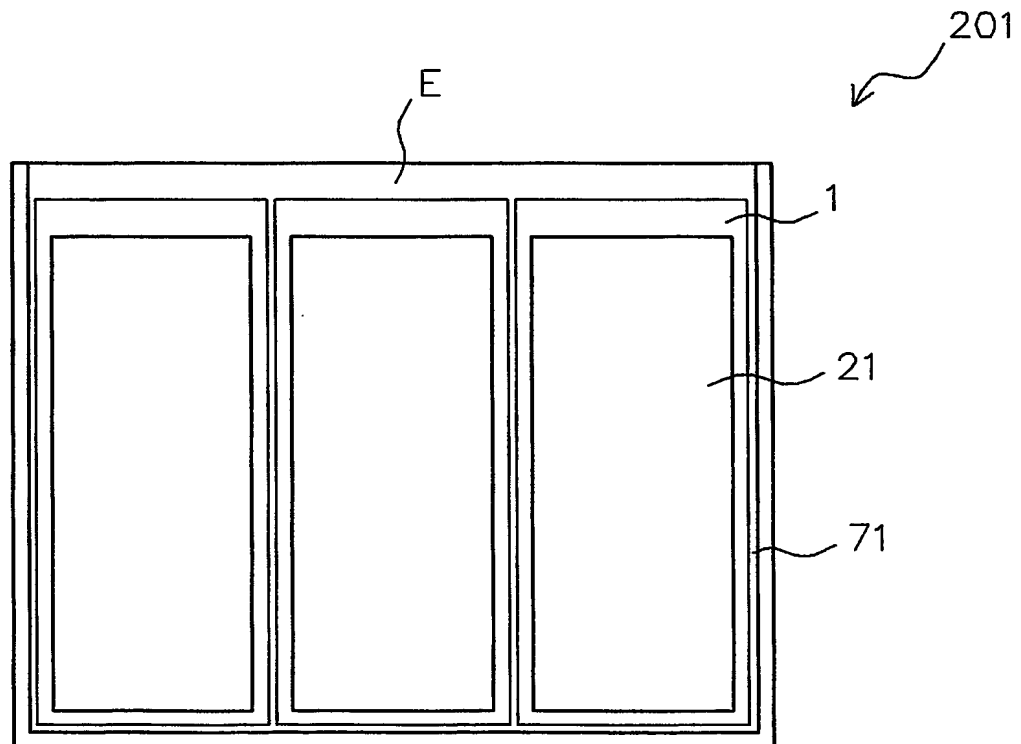
【0078】

101；第 1 基体、102；第 2 基体、103；第 3 基体、104；第 4 基体、1；透光性基板（ガラス基板）、21；透光性導電層、211；第 1 透光性導電層、212；大 2 透光性導電層、22；導電層、221；第 1 導電層、222；第 2 導電層、3；半導体電極、31；増感色素、4；基板、51；触媒層、52；透光性触媒層、6；電解質層、71；第 1 集電電極、72；第 2 集電電極、81、82；接着剤層、9；接合部、E；取り出し電極、201、202、203、204、205、206、207、208；色素増感型太陽電池。

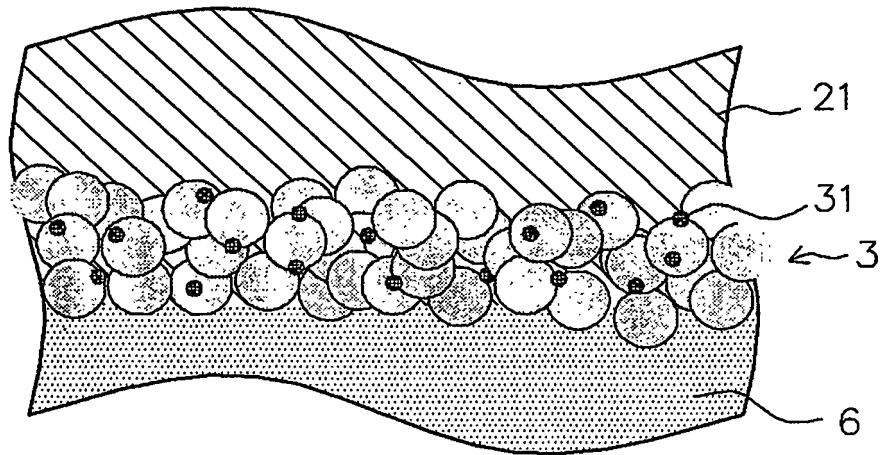
【書類名】 図面  
【図 1】



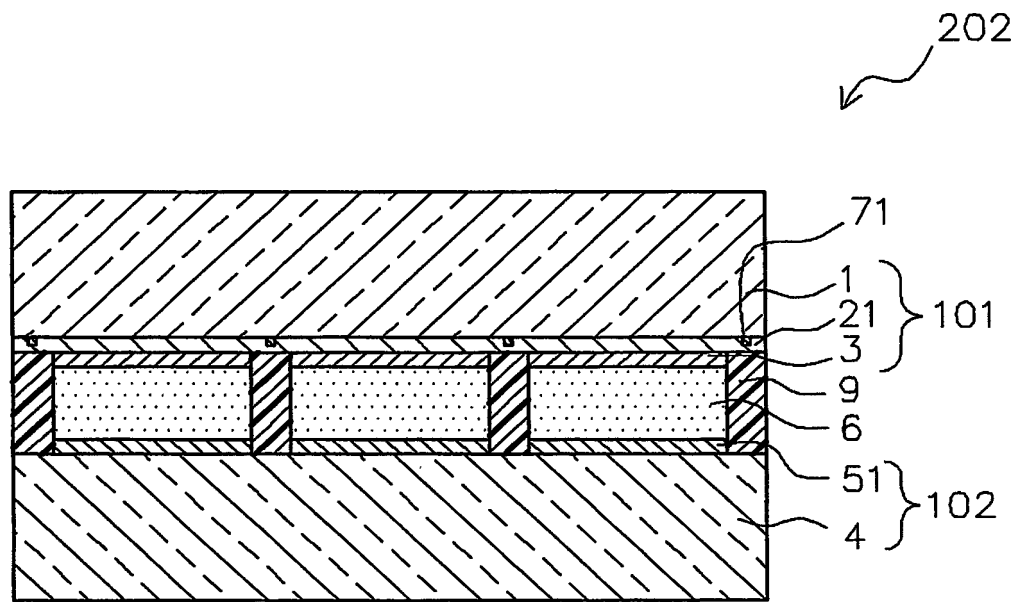
【図 2】



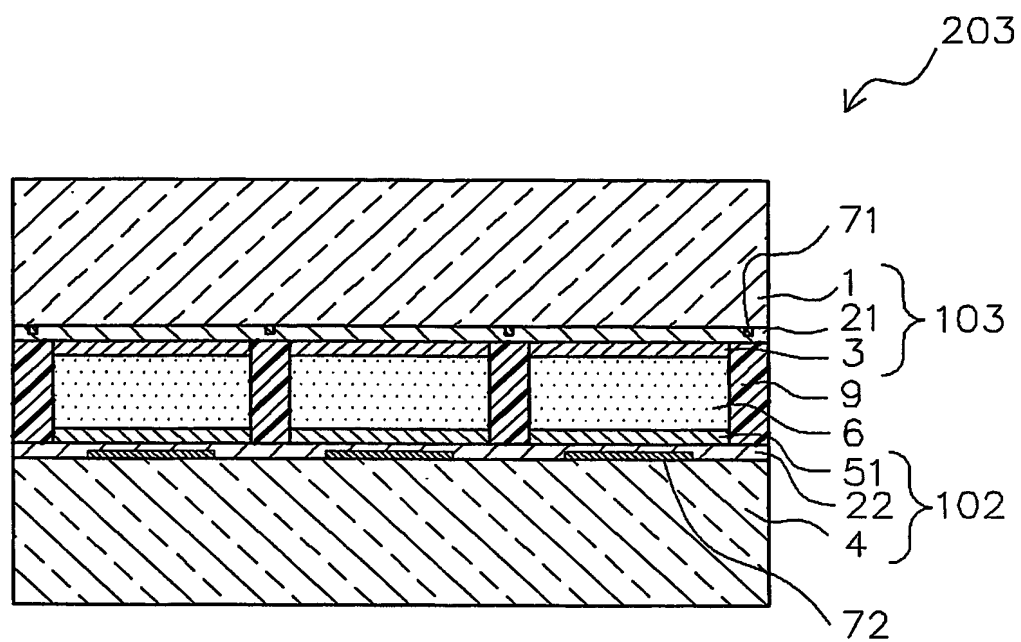
【図 3】



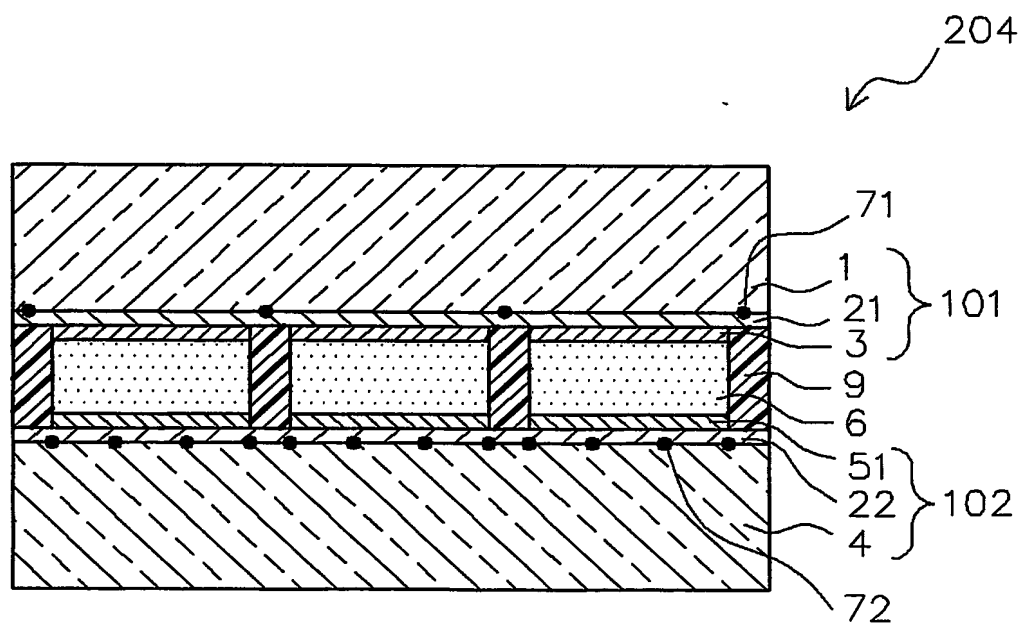
【図 4】



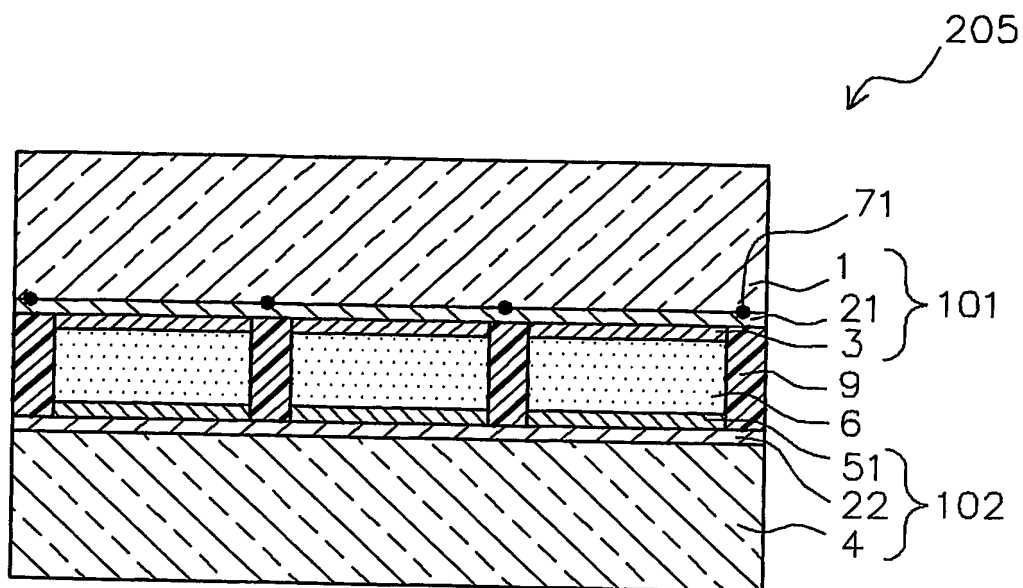
【図 5】



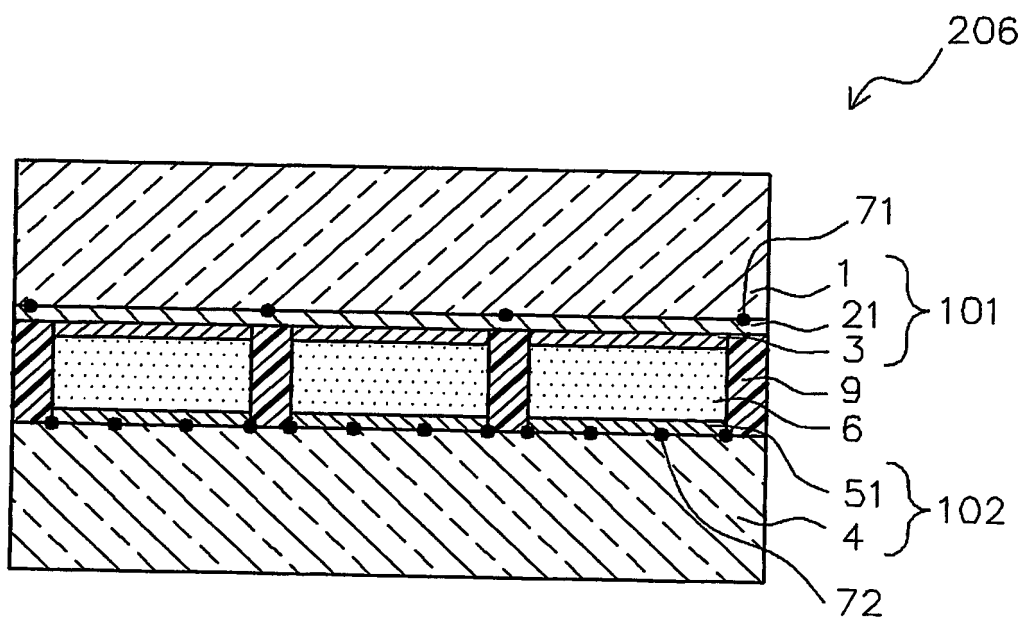
【図 6】



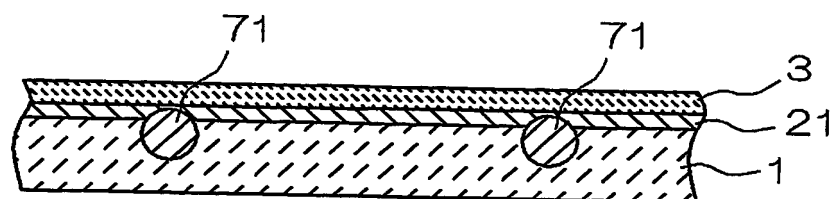
【図 7】



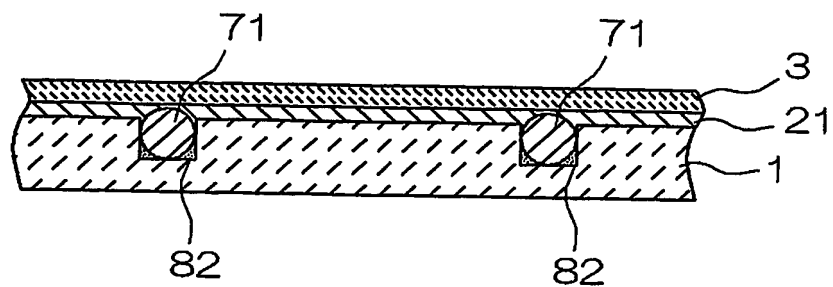
【図 8】



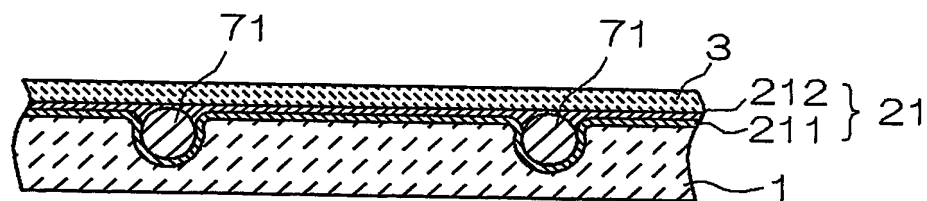
【図 9】



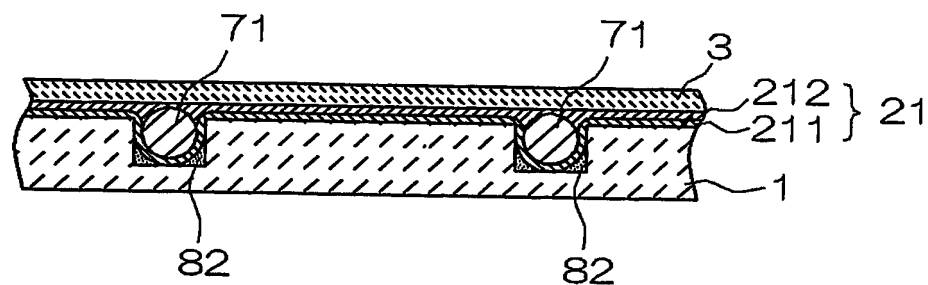
【図 10】



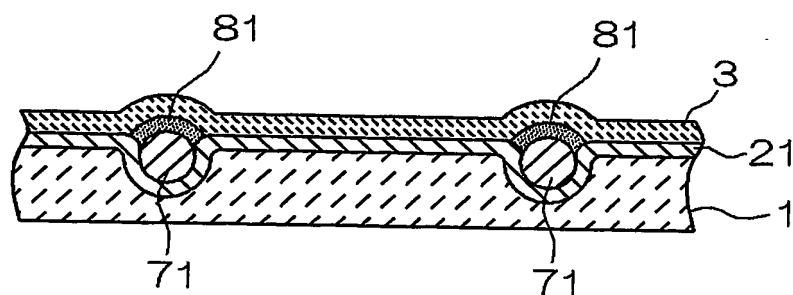
【図 11】



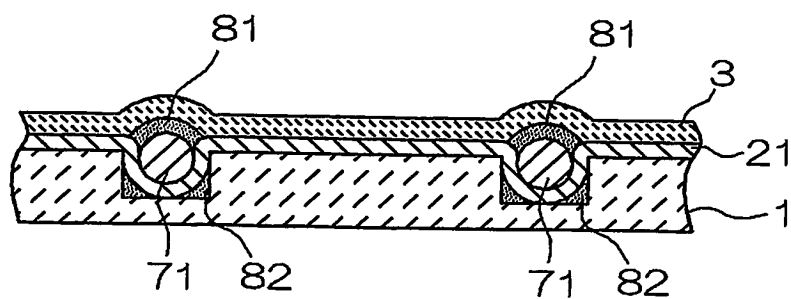
【図 12】



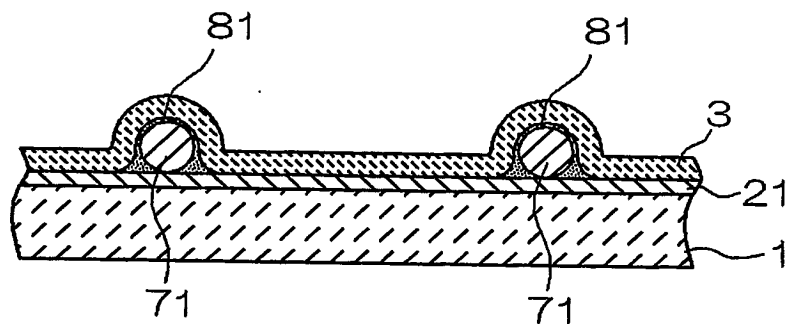
【図 13】



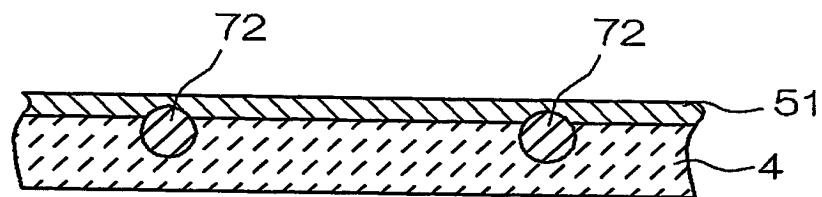
【図 14】



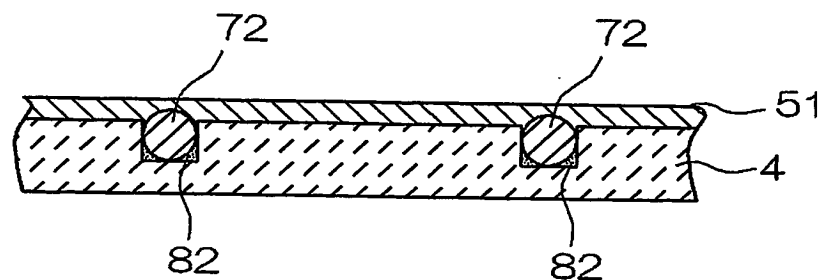
【図 15】



【図 16】

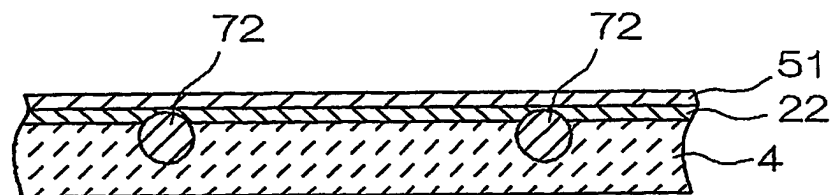


【図 17】

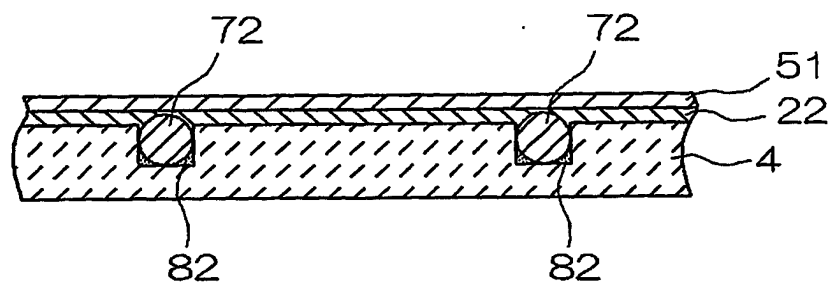




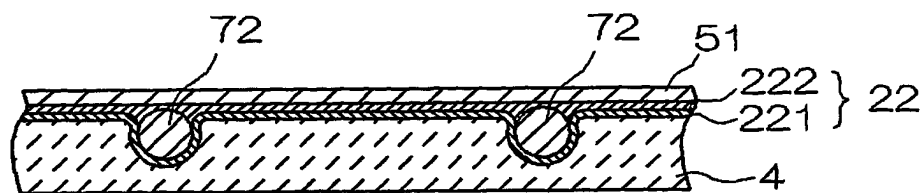
【図 18】



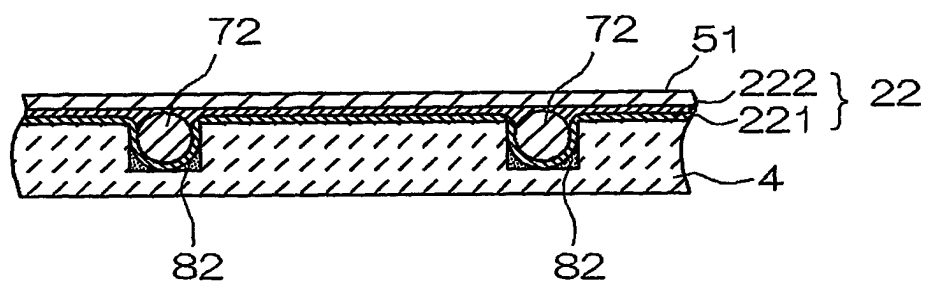
【図 19】



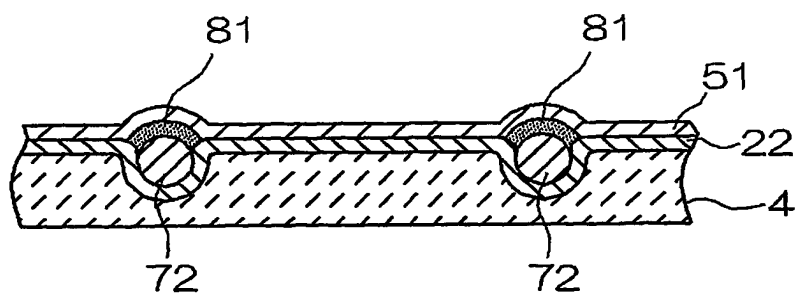
【図 20】



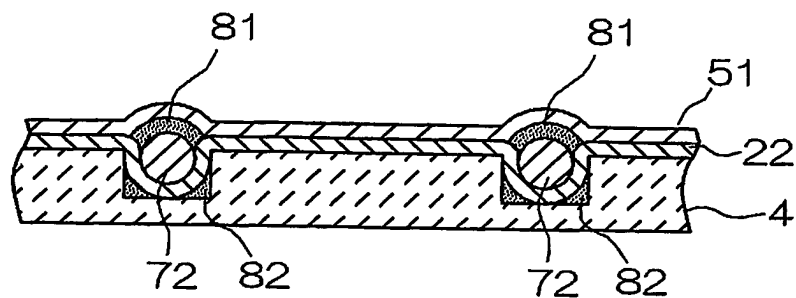
【図 21】



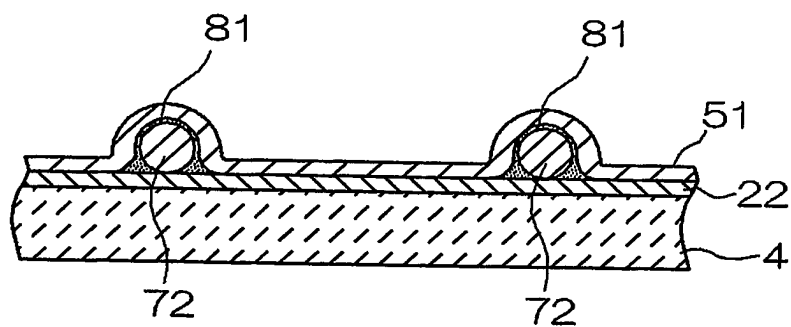
【図 22】



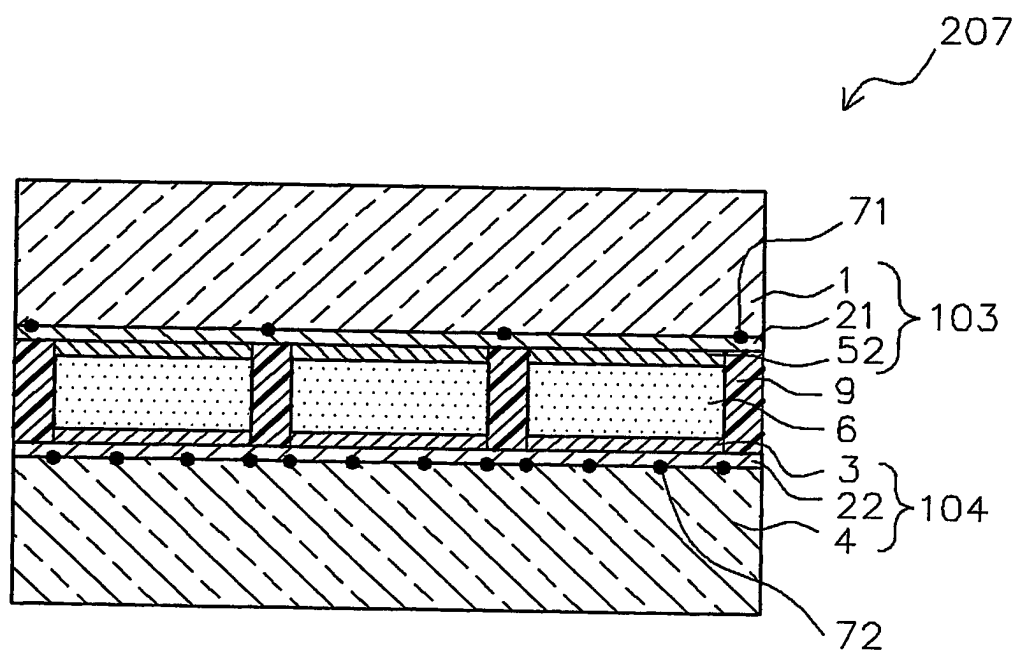
【図 2 3】



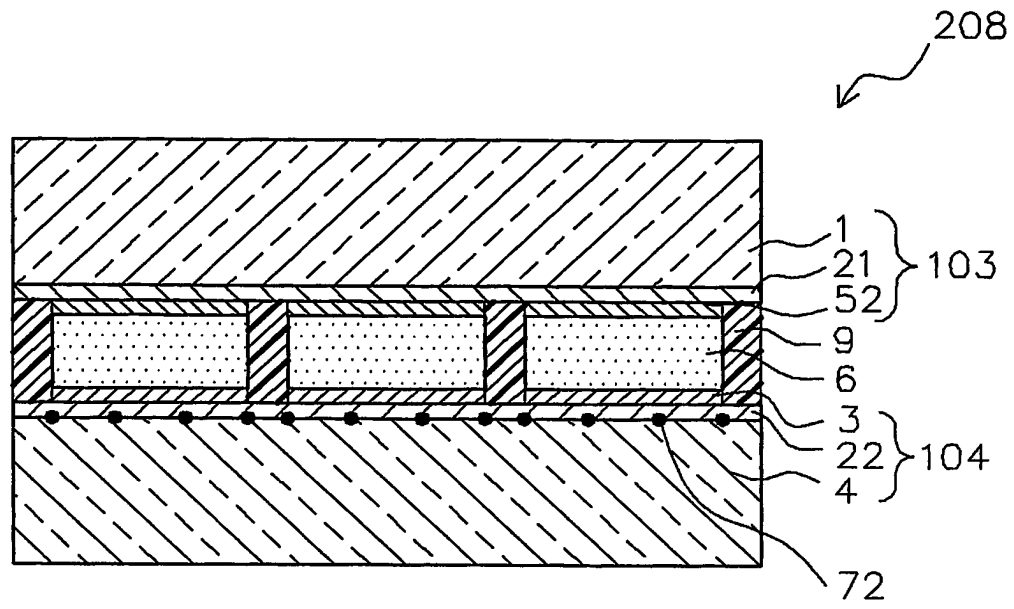
【図 2 4】



【図 2 5】



【図 26】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 実用的に十分な光電変換効率を有する色素増感型太陽電池を提供する。

【解決手段】 本発明の色素増感型太陽電池 201 は、透光性基板 1（ガラス基板等）、その一面に設けられた透光性導電層 21（FTO 等からなる。）及びその表面に設けられた増感色素 31（金属錯体色素等）を有する半導体電極 3（チタニア等からなる。）を備える第 1 基体 101 と、基板 4（アルミナ基板等）及びその一面に設けられた触媒層 51（白金等からなる。）を備え、且つ触媒層 51 が半導体電極 3 に対向するように配置された第 2 基体 102 と、半導体電極 3 と触媒層 51 との間に設けられた電解質層 6（電解質等を含有する。）と、タンゲステンを含有する第 1 集電電極 71、タンゲステンを含有する第 2 集電電極 72、又は少なくとも一方がタンゲステンを含有する第 1 集電電極 71 及び第 2 集電電極 72 と、を有する。

【選択図】 図 1

特願 2003-379056

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000004547]

1. 変更年月日

1990年 8月 8日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

氏 名

日本特殊陶業株式会社